

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
AZCAPOTZALCO**

Coordinación de Estudios de Posgrado

Maestría en Ingeniería de Procesos

TESIS DE MAESTRÍA

**OPTIMIZACIÓN DE UN CONVERTIDOR DE
DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA DE GASÓLEOS EN
FUNCIÓN DE SU ALIMENTACIÓN**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN INGENIERÍA
DE PROCESOS

Presenta:

I.Q.P. José Hugo Carmona Carmona

Director de tesis
Dr. Jesús Isidro González Trejo

Co-Director de tesis
Dr. Rafael Maya Yescas

INDICE

Resumen	1
I. Antecedentes	2
II. Justificación	4
III. Planteamiento del problema	5
IV. Hipótesis	6
V. Objetivos	6
1. Descripción del proceso	7
1.1. Precalentamiento de la carga de alimentación	9
1.2. Reactor riser	10
1.3. Separador de catalizador	11
1.4. Agotador de catalizador	13
1.5. Regenerador	14
1.6. Sección de fraccionamiento	17
1.7. Unidad de recuperación de vapores	19
1.8. Sección de endulzamiento de gas con aminas	20
1.9. Tratamiento caustico de gasolina y gas LP	22
1.10. Unidad MTBE,TAME y alquilación	23
1.11. Variables de operación del proceso FCC	24
1.12. Características del crudo	25
1.13. Impacto de las propiedades de la carga en las variables de proceso	28
2. Catalizador y aditivos	32
2.1. Componentes del catalizador	32
2.2. Propiedades del catalizador	35
2.3. Aditivos para catalizador y carga de alimentación	37
2.4. Desactivación de catalizador	42
3. Química de las reacciones del proceso FCC	45
3.1. Desintegración térmica	45
3.2. Desintegración catalítica	47
3.3. Aspectos termodinámicos	51
4. Hidrotratamiento de la carga de alimentación	53
4.1. Proceso de hidrotratamiento	53
4.2. Química del hidrotratamiento	53
4.3. Catalizador de hidrotratamiento	57
4.4. Propiedades de un gasóleo hidrotratado	58
5. Modelos cinéticos basados en el agrupamiento por pseudocomponentes	59
5.1. Modelos cinéticos	59
6. Modelo matemático del proceso FCC	65
6.1. Modelo del reactor de desintegración (riser)	65
6.2. Modelo del regenerador	71
7. Reproducción del modelo cinético	76
7.1. Rendimiento de productos	78
7.2. Análisis de sensibilidad paramétrica	80
7.3. Análisis del impacto de las variables de proceso	86
7.4. Recomendaciones operativas	88

8. Formulación del problema de optimización	89
8.1. Propuesta de la función objetivo	91
8.2. Regiones de operación factibles	92
8.3. Algoritmo de optimización	94
8.4. Resultados de la optimización	94
9. Conclusiones	99
Referencias	101

Índice de Figuras

1.1.	Configuración general de una refinería típica	8
1.2.	Diagrama general de precalentamiento de carga	9
1.3.	Típica sección de alimentación de una unidad FCC	10
1.4.	Sistema de ciclones de dos pasos	12
1.5.	Agotador de catalizador	13
1.6.	Diagrama general de la fraccionadora principal	18
1.7.	Diagrama típico de una unidad recuperadora de vapores	21
1.8.	Esquema típico de una unidad de endulzamiento con aminas	22
1.9.	Proceso merichem. (Endulzamiento y extracción).	23
2.1.	Estructura de la zeolita. Sílice – Alúmina/ Tetraedro de oxígeno	33
2.2.	Geometría de zeolitas USY y REY	34
2.3.	Zeolita Faujasita. 7- 8 Å. Malla abierta.	40
2.4.	Zeolita ZMS-5. 5.1-5.6 Å. Canal abierto. Vista lateral y vista superior del canal	41
4.1.	Hidrodesmetalización del níquel	54
4.2.	Hidrodesmetalización del vanadio	54
4.3.	Mecanismo de hidrosulfuración del dibenzotefeno	55
4.4.	Desnitrogenación de una molécula orgánica nitrogenada	56
4.5.	Reducción de aromáticos	57
4.6.	Reducción del benzal acetona	57
5.1.	Modelo de 3 lumps (Weekman, 1968)	60
5.2.	Modelo de 4 lumps (Yen y cols, 1987; lee y cols, 1989)	60
5.3.	Modelo de 4 lumps (Yen, 1989)	60
5.4.	Modelo de 5 lumps (Corella y cols, 1991)	61
5.5.	Modelo de 5 lumps (Maya-Yescas y López-Isunza, 1993)	61
5.6.	Modelo de 5 lumps (Larocca y cols, 1990)	62
5.7.	Modelo de 6 lumps para la desintegración de residuos (Takatsuka y cols, 1987)	62
5.8.	Modelo de 6 lumps (Araujo, 2000)	63
5.9.	Modelo de 10 lumps (Jacob y cols, 1976)	63
5.10.	Esquema cinético propuesto por John y Wociechowsky (1975).	64
6.1.	Modelo cinético de 6 lumps (Araujo, 2000)	64
6.2.	Esquema cinético para el regenerador (López – Isunza, 1992)	71
7.1.	Rendimiento de productos para un gasóleo virgen	79
7.2.	Rendimiento de productos para un gasóleo hidrotratado	79
7.3.	Rendimiento de gasolina para una carga de gasóleo virgen en función de la temperatura a diferentes relaciones de catalizador/aceite	81
7.4.	Rendimiento de gasolina para una carga de gasóleo virgen en función de la temperatura a diferentes relaciones de catalizador/aceite	81
7.5.	Rendimiento de gasolina y coque en función de la conversión de gasóleo	82
7.6.	Efecto de la temperatura de alimentación en el rendimiento de gasolina y coque para diferentes cargas de alimentación.	82
7.7.	Rendimientos de gasolina y coque en función de la relación de catalizador/aceite a diferentes tipos de carga de alimentación.	84
7.8.	Rendimientos de coque en función en la relación de C/A en diferentes cargas de alimentación	84

7.9.	Temperatura del regenerador en función de la relación C/A	85
8.1.	Rendimiento de los productos de valor agregado en la planta de desintegración catalítica de gasóleos usando una carga convencional e hidrotratada	96
8.2.	Producción de CO ₂ de la planta de desintegración catalítica de gasóleos usando una carga convencional e hidrotratada.	96
8.3.	Valor de la función objetivo en la optimización de un convertidor de desintegración catalítica de gasóleos para una carga convencional e hidrotratada	97
8.4.	Conversión de la planta de desintegración catalítica usando gasóleo convencional e hidrotratado	97

Índice de tablas

1.1.	Calor liberado por reacciones de combustión	15
1.2.	Clasificación de las variables de operación del proceso FCC	24
1.3.	Composición de una carga típica de petróleo crudo	26
1.4.	Análisis PONA de gasóleo	27
1.5.	Características de una carga para producir máxima gasolina	31
2.1.	Propiedades de las principales zeolitas sintéticas	34
2.2.	Mecanismo de reacción de la reducción de SO ₂	39
2.3.	Distribución típica de las fuentes de coque	43
2.4.	Composición de un catalizador fresco para FCC	44
3.1.	Reacciones importante que ocurren en el proceso FCC	45
3.2.	Comparación de los productos de la desintegración térmica y catalítica	47
3.3.	Equilibrio termodinámico de algunas reacciones de desintegración catalítica	52
7.1.	Comparación de las cargas de alimentación para la simulación	76
7.2.	Condiciones de operación del convertidor de desintegración catalítica de gasóleos FCC	77
7.3.	Parámetros cinéticos para el Riser	77
7.4.	Parámetros cinéticos para el regenerador	78
8.1.	Comparación de condiciones de operación para carga de gasóleo de vacío e hidrotratada	94
8.2.	Comparación en rendimiento a productos para cargas de gasóleo de vacío e hidrotratada	95

Resumen

La preocupación ambiental y la alta demanda de combustibles de mejor calidad para el uso de motores de combustión interna han orillado a la búsqueda de nuevas alternativas que permitan cubrir estas necesidades. El proceso de desintegración catalítica FCC es el principal proceso de conversión primaria en una refinería, el cual debido a su capacidad para convertir gasóleos de alto peso molecular a productos de valor agregado como gasolina, diésel y olefinas, lo han convertido en un proceso de alta rentabilidad. Sin embargo, el 90% del azufre en las gasolinas de una refinería provienen de la unidad FCC. Es por ello que el hidrotratamiento a la carga de alimentación, es evaluado como alternativa en comparación con el uso de gasóleos de vacío vírgenes como carga típica.

En este trabajo, dos cagas de gasóleo, una típica y una hidrotratada, son usadas en la reproducción de un modelo cinético basado en el trabajo de Araujo (2000). El modelo contempla el convertidor de desintegración catalítica en estado estacionario, considerando tanto riser como regenerador. Prediciendo rendimientos de los grupos de interés, gasolina, olefinas ligeras y coque. La solución numérica del problema se obtuvo por el método de Runge-Kutta de cuarto orden utilizando Matlab. Los resultados predicen mejores rendimientos hacia productos de valor agregado, así como reducción del rendimiento a coque, al usar carga hidrotratada; adicionalmente se observa disminución en las emisiones contaminantes hacia el ambiente. Mediante un análisis de sensibilidad paramétrica, en las variables consideradas más sensibles del proceso de desintegración catalítica, se acotaron las regiones donde el modelo cinético predice mayores beneficios para la unidad FCC; entre el análisis se encuentran: la temperatura de alimentación, la relación catalizador/aceite y la temperatura del regenerador,.

Finalmente se propone un problema de optimización cuyo objetivo es aumentar el margen de beneficio de la unidad FCC dentro de la refinería mediante la minimización en el costo total de la operación de la planta, buscando las condiciones óptimas de operación, desarrollado como un problema mixto entero no lineal (MINLP), utilizando la herramienta MATLAB a partir del método de programación cuadrática secuencial (SQP). Los resultados indican que la unidad FCC puede operar con cargas hidrotratadas de manera estable obteniendo mayores rendimientos de gasolinas, olefinas y, reducir la producción de coque y emisiones de gases de combustión dentro de los límites operativos de la planta, además de cumplir con los objetivos de la producción de la refinería utilizando el mismo catalizador, obteniendo combustibles con bajos niveles de contaminantes como es el azufre, nitrógeno y metales que disminuyen calidad de productos y promedio de vida del catalizador.

I. Antecedentes

En el mundo de la refinación del petróleo, el proceso de desintegración catalítica de gasóleos (FCC) es uno de los principales productores de gasolinas, a partir de destilados pesados del petróleo. Este proceso ha crecido con el incremento de la demanda de combustibles, principalmente debido al uso del automóvil desde mediados del siglo XX, donde la utilización de gasolina en máquinas de combustión interna, provocó que estos combustibles se convirtieran en uno de los productos de la refinación más valorados, manteniéndose hoy en nuestros días. Además de que los destilados pesados, como el gasóleo de vacío, tendrían un valor comercial muy bajo si se vendieran en el mercado como tales, lo que disminuiría la rentabilidad de la refinación. En las próximas dos décadas, el proceso FCC será probablemente utilizado para la generación de biocombustibles para reducir las emisiones de CO₂ (Sadeghbeigi, 2012).

La unidad FCC utiliza catalizadores “microesfericos” que tienden a comportarse como un fluido debido al fenómeno de la fluidización. El objetivo principal de las unidades de desintegración catalítica (FCC) es convertir fracciones del petróleo con alto punto de ebullición (gasóleos) a combustibles de alto valor agregado (gasolinas). Las cargas de la planta FCC son porciones pesadas del petróleo crudo que exhiben intervalos de punto de ebullición entre 330° C y 550° C.

Debido a que este proceso es considerado por muchas refinerías como la base de su rentabilidad, su operación exitosa determina si son competitivas. Existen aproximadamente 400 unidades de desintegración catalítica en el mundo, con una capacidad de procesamiento total de aproximadamente 12 millones de barriles por día (R Mari Lyn, 2010). La mayoría de las plantas FCC han sido diseñadas o mejoradas por la tecnología de seis principales licenciadores.

1. UOP (Universal Oil Products).
2. Kellogg Brown & Root-KBR (antes M.W. Kellogg Company).
3. ExxonMobil Research and Engineering (EMRE).
4. The Shaw Group Inc.
5. CB&I Lummus.
6. Shell Global Solutions International.

A principios de la década de los 20's da inicio el proceso industrial de desintegración catalítica de gasóleos, el cual revolucionó la refinación del petróleo, llegando a su apogeo con la introducción de catalizadores “ácidos” sólidos dentro de un reactor de lecho fijo, en contacto con una corriente de alimentación, por Houdry en 1942 (Avidan A, 1990).

Inicialmente se obtuvieron resultados positivos, sin embargo se presentaron obstáculos en el proceso, provocando principalmente dos innovaciones:

1. Un método para recircular el catalizador entre las zonas de reacción y la zona de regeneración, proporcionando un mejor contacto entre las fases dentro del reactor.
2. La disminución del tamaño de la partícula de catalizador, aumentando el área superficial disponible para la reacción.

A finales de los años 30's y principios de los 40's, algunas de las compañías petroleras más fuertes del mundo formaron un consorcio y comenzaron a trabajar sobre el proceso de desintegración catalítica. En sus inicios realizaron pruebas con distintas técnicas de fluidización, así como con partículas de catalizador muy pequeñas (30-100 μ). La primera unidad comercial de lecho fluidizado fue el modelo I de la compañía Stadar Oil Development Co. en 1940; pero fue en 1942 que surgió la verdadera unidad pionera en el proceso de desintegración catalítica, la unidad II.

Durante la Segunda Mundial, las unidades de desintegración catalítica operaban principalmente para producir gasolina de alto octanaje y butilenos para alquilación, utilizados luego como combustible para la aviación. Los factores ambientales sumados a los económicos, han provocado que se modifique la operación de los procesos de desintegración catalítica, con el objetivo de producir combustibles más limpios, y optimizar la producción de intermediarios de interés (olefinas ligeras). Además, al cambiar las cargas de alimentación al proceso, aprovechando los residuos pesados que anteriormente no se utilizaban, se varía la severidad en las condiciones de reacción, impactando en la seguridad de la operación.

Como consecuencia ha resultado de vital importancia el desarrollo de estudios que permitan el mejoramiento del proceso a nivel mundial. De esta forma, se han generado incentivos económicos enfocados hacia el desarrollo de modelos matemáticos que involucren simulación, optimización y control del proceso, debido a la gran importancia que resulta del incremento en el rendimiento a gasolina y otros productos de interés (Araujo, 2000).

Los principales estudios que se han desarrollado, son llevados a cabo dentro de las compañías que licencian el proceso, por lo que se desconoce mucho acerca de ellos. En lo que corresponde a la literatura, se han encontrado diversos trabajos que presentan el sistema *reactor – regenerador* desde diferentes puntos de vista, en algunos casos no se representa de manera adecuada el comportamiento observado a nivel industrial. Una de las causas de este problema, es la naturaleza multicomponente de la alimentación y la gran cantidad de reacciones que se presentan durante la desintegración del gasóleo, haciendo imposible su identificación. Esto generó la creación de una estrategia que consiste en utilizar un concepto de “aglomerado de compuestos”, llamada “lumping”, con el objetivo de reducir la complejidad de la cinética de las reacciones de desintegración de gasóleos.

El estudio del proceso de desintegración catalítica se ha desarrollado en diversas áreas. Una de ellas es el descubrimiento de zeolitas naturales para desintegración y la síntesis de zeolitas especializadas particularmente por la compañía Mobil en los años 60's; además de la evolución de las condiciones de operación del proceso. En nuestros días el reactor de desintegración catalítica opera como un lecho transportado a altas velocidades (riser) y con tiempos de residencia de pocos segundos. Tal es el caso de las unidades desarrolladas por Kellogg a partir de los años 60's llamadas Orthoflow, que actualmente se encuentran operando en México y otras partes del mundo.

Los problemas de contaminación ambiental por emisiones de óxidos de azufre y nitrógeno, debido al consumo de combustibles automotrices, han obligado a la reformulación de gasolinas y otros combustibles. Las gasolinas ecológicas deben incluir en su formulación compuestos con concentraciones bajas de contaminantes, además de tener una buena calidad de ignición. Los compuestos que cumplen con estos requerimientos (Metil-Terbuti-Eter, Ter-Amil-Metil-Eter TAME, gasolina isomerizada y gasolina de alquilación) se producen a partir de materias primas producidas en las unidades FCC (Sadeghbeigi, 2012).

Por otro lado, la necesidad de procesar crudos de baja calidad bajo estrictas condiciones ambientales ha conducido a mejoras en la calidad de combustibles (Stratiev, 2012). La composición de la carga a las unidades FCC es uno de los principales factores que determinan la calidad y el rendimiento de los productos (Dahl Ivar, 1996). Este rendimiento puede beneficiarse por el contenido de hidrogeno en la carga de alimentación, utilizando el mismo catalizador y operando a condiciones similares de operación, mejorando el rendimiento a gasolina y la reducción de la conversión de coque (Mariaca-Dominguez, 2003).

El pretratamiento a la carga de alimentación de las unidades FCC puede reducir el contenido de azufre en gasolinas, de 10% peso usando gasóleo convencional a 5% peso usando cargas hidrotratadas (Lavanya, 2002). Los beneficios potenciales del hidrotratamiento son reducción de azufre y nitrógeno en destilados, flexibilidad de procesar gasóleos hidrotratados en las unidades FCC, reducir la producción de SO_x/ NO_x en gases de combustión del regenerador, y mejorar los rendimientos obtenidos en la unidad FCC.

Salazar-Sotelo (2004) y Stratiev (2012) han demostrado, a nivel experimental, que la técnica del hidrotratamiento a gasóleos de vacío antes de ser procesados a la unidad FCC reduce el contenido de metales, heterocomponentes que contienen azufre y nitrógeno. Sin embargo, también existen otros efectos importantes como reducción de gas seco y aceite cíclico ligero cuando la carga es procesada, el incremento de la gasolina debido al incremento de la conversión de gasóleo y la reducción de coque.

II. Justificación

La demanda de combustibles con bajas cantidades de azufre se ha incrementado durante los últimos 20 años, debido a los problemas ambientales que generan las emisiones de SO_x provenientes de plantas de proceso y motores de combustión. Las cargas a unidades de desintegración catalítica (FCC) contienen azufre, por lo que los combustibles producidos en estas unidades contienen compuestos con contaminantes, y necesitan ser tratados para poder utilizarlos. En el mundo, aproximadamente el 45% de la gasolina proviene de las plantas FCC, y debido a la mezcla con otras naftas, cerca de 90% del azufre en los pool de gasolinas proviene de gasolinas FCC (Lavanya, 2002). Las unidades FCC son las principales emisoras de CO₂ en la refinación del petróleo, junto con la cantidad de CO₂ que se libera en la regeneración del catalizador (Mohammad, 2002).

La mejor solución a este problema es el hidrotratamiento de las cargas de desintegración catalítica antes de ser procesadas. Existe cierta preocupación a nivel industrial sobre las ventajas de esta propuesta, principalmente porque se requieren inversiones significativas. Sin embargo, esta inversión puede ser rápidamente recuperada debido a la producción de combustibles más limpios, el incremento de rendimientos a productos más valiosos, y la reducción de emisiones de las plantas FCC. Esta situación es consecuencia de algunos factores promovidos por el hidrotratamiento, como son mayor actividad catalítica (debido a la ausencia de contaminantes metálicos), lo que promueve mejor selectividad a combustibles de alto valor agregado; y como beneficio adicional, se logra disminuir emisiones de óxidos del regenerador (Mariaca-Dominguez, 2004).

De acuerdo a lo anterior es necesario desarrollar una metodología que logre maximizar el rendimiento a gasolinas, comparando los rendimientos obtenidos usando carga hidrotratada con aquellos obtenidos usando carga típica. En la literatura existen estudios de optimización para desintegración catalítica, enfocados en variables sensibles del proceso, entre ellos están la temperatura del regenerador, temperatura del reactor, circulación de catalizador e inyección de aire al regenerador usando una función objetivo simple (Sadeghbeigi, 2012).

En este trabajo se seleccionará un modelo cinético, que describa con precisión el comportamiento de las reacciones dentro del convertidor, para evaluar las restricciones bajo las cuales debe estar sujeto el modelo, el cual después será reproducido. Posteriormente se propondrá una función objetivo, se encontrarán las regiones factibles de operación y se aplicara alguna estrategia conveniente de optimización.

III. Planteamiento del problema

- a) La composición de la carga de alimentación de las unidades FCC es uno de los factores más importantes que afectan el rendimiento y la calidad de los productos en el proceso.
- b) La carga alimentada a la planta de desintegración catalítica es una mezcla de gasóleos provenientes de la destilación al vacío y de plantas de coquización retardada, las cuales contienen cantidades elevadas de nitrógeno, azufre y metales.
- c) La calidad y el rendimiento de los productos de valor agregado, como son gasolina y gases ligeros, pueden ser afectados de manera no favorable por el contenido de azufre en la carga. El contenido de azufre en los productos depende de varios factores, como son el catalizador, la carga de alimentación, las condiciones de operación y conversión del reactor.
- d) Las cargas de alimentación contienen compuestos orgánicos con azufre de alto peso molecular que al ser desintegrados producen combustibles con azufre, que al ser quemados en máquinas de combustión interna producen emisiones de óxidos de azufre.

- e) El procesamiento para remover azufre en los productos del proceso de desintegración catalítica es prácticamente la solución más eficiente. Sin embargo presenta varias desventajas debido a que es más complejo desde que los productos tienen que ser tratados por separado.
- f) El hidrotratamiento de las cargas de desintegración catalítica puede aumentar el rendimiento de los productos valiosos de las unidades FCC como es la gasolina y las olefinas ligeras, así como mejorar la vida del catalizador, reducir la cantidad de azufre en los productos y con ello reducir emisiones contaminantes.

IV. Hipótesis

- a) Es posible desarrollar un modelo matemático que describa el desempeño del proceso de desintegración catalítica, utilizando gasóleo convencional e hidrotratado. Con ello comprobar que las unidades FCC actuales pueden procesar gasóleos hidrotratados.
- b) A través de una estrategia de optimización, es posible obtener condiciones óptimas donde la unidad presente los mejores beneficios tanto para una carga convencional e hidrotratada. La optimización de las unidades FCC son motivadas por incentivos económicos que genera el incremento en la producción de gasolinas.

V. Objetivos

a) Objetivo General

Optimizar un convertidor de desintegración catalítica de gasóleos mejorando su margen de beneficios, utilizando como clave de estudios los principales productos de valor agregado como son la gasolina y las olefinas, así como el control de las emisiones de CO₂.

b) Objetivos Particulares

1. Seleccionar un modelo matemático adecuado que represente el proceso de desintegración catalítica de gasóleos.
2. Determinar las regiones factibles de operación que permitan un mejor rendimiento en los productos de valor agregado y así como reducir las emisiones de CO₂.
3. Desarrollar una estrategia de optimización aplicada en diferentes condiciones de operación del proceso.

1. Descripción del proceso

Una refinería está compuesta por varias unidades de proceso, las cuales convierten el petróleo crudo en productos de valor agregado, como gasolina, diésel, gas avión y combustóleo (Figura 1.1). El porcentaje y calidad de cada una de las fracciones varían según el origen del crudo. La destilación primaria es la primera unidad dentro de la industria de la refinación. Aquí el petróleo crudo es separado en varios productos intermedios aprovechando su punto de ebullición: Nafta, kerosina, diésel y gasóleo. La porción de petróleo crudo que no puede ser separado en la destilación atmosférica es precalentada y enviada a una destilación al vacío donde se continua la separación. Los fondos de la torre de destilación al vacío (residuo) pueden ser enviados a procesos posteriores como son el coquizado retardado, unidad de des-asfaltados, reductora de viscosidad o desintegración catalítica de residuos, o puede ser vendido como combustible o asfalto para carreteras.

Los gasóleos que se utilizan como carga para la unidad FCC provienen principalmente de la destilación atmosférica, destilación al vacío y coquizado retardado, principalmente como mezclas de los gasóleos atmosféricos con los de vacío para formar cargas para la unidad FCC. La carga de la unidad FCC puede ser parcial o totalmente hidrotratada. La alimentación es una mezcla de parafinas, naftenos e hidrocarburos aromáticos en un intervalo de átomos de carbón de C_{10} - C_{15} . El proceso FCC utiliza catalizadores zeolíticos en forma de micro esferas que fluyen a través del reactor en un lecho fluidizado donde las reacciones de desintegración ocurren en fase gaseosa.

El proceso FCC es complejo y puede dividirse en las siguientes secciones:

- Precalentamiento de la carga
- Reactor riser
- Separador de catalizador
- Agotador de catalizador
- Regenerador
- Fraccionadora
- Planta de gas
- Tratamiento caustico.

Optimización de un convertidor de desintegración catalítica de gasóleos en función de su alimentación

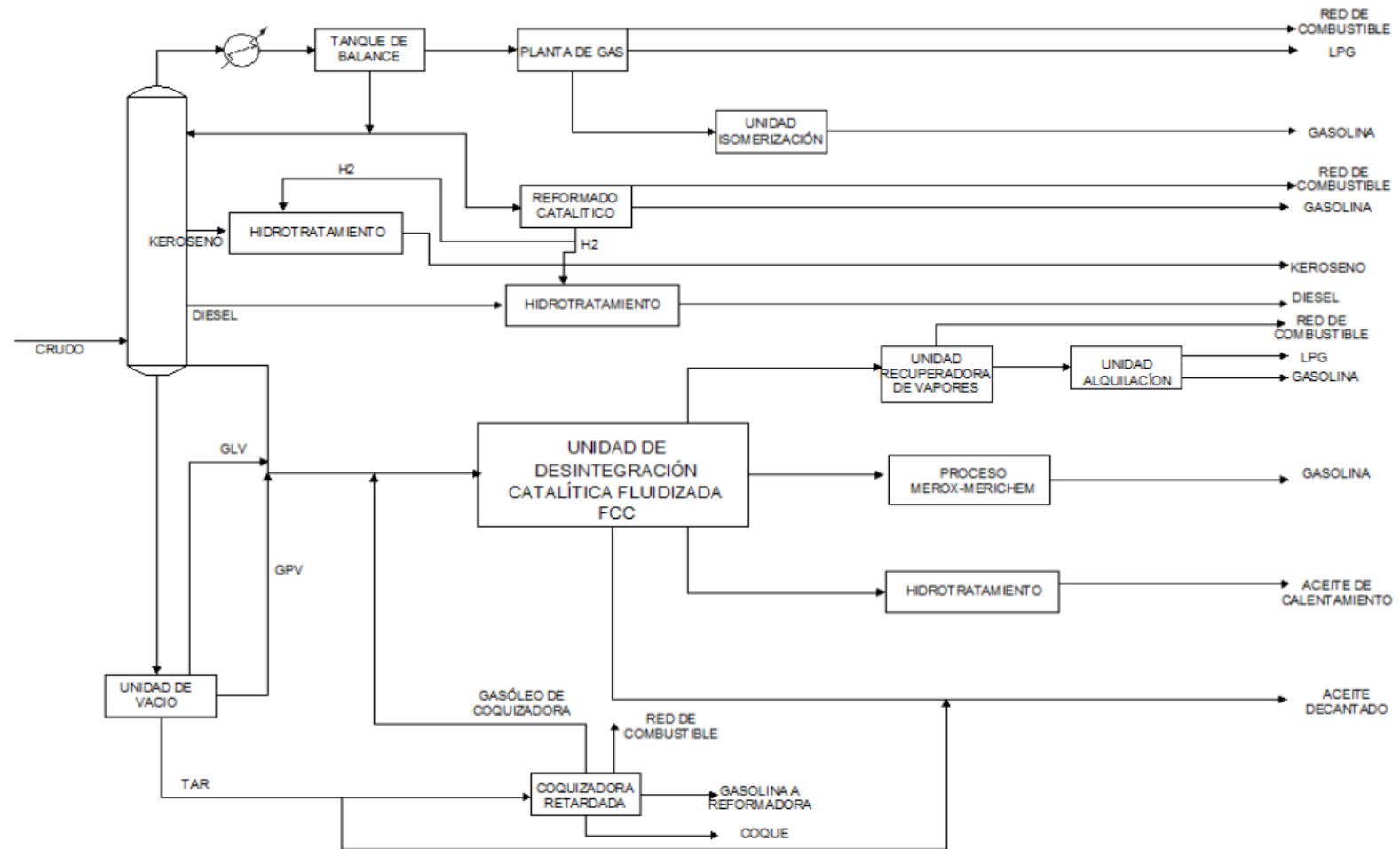


Figura 1.1. Configuración general de una refinería típica.

El gasóleo de coquización y el pesado de vacío son los candidatos a hidrotratamiento.

1.1. Precalentamiento de la carga de alimentación

El proceso inicia cuando la carga que es enviada a un tanque de despunte, en el cual se separan los vapores y el agua, esto con la finalidad de darle un flujo estable a la carga y no afectar así el funcionamiento de las bombas, debido a la presencia de vapores que pueden originar cavitación en las mismas. Del tanque de despunte, la carga pasa por un tren de intercambiadores de calor, donde esta es calentada por la corriente de fondos de aceite cíclico ligero proveniente de la fraccionadora principal, dependiendo de la relación catalizador/aceite, de la temperatura del catalizador regenerado y de la temperatura de reacción que se requiere.

La mayoría de las unidades FCC utilizan calentadores a fuego directo para maximizar la temperatura de precalentamiento en la alimentación de la carga. Los calentadores de gas proporcionan varias ventajas operativas. Por ejemplo, en las unidades donde está limitada la capacidad del soplador de aire y/o la circulación de catalizador, incrementar la temperatura de precalentamiento permite un mayor rendimiento en la unidad. Además para las unidades donde se procesan alimentaciones pesadas que son hidrotratadas; la capacidad de aumentar la temperatura de precalentamiento en la alimentación es una excelente opción para controlar la temperatura del lecho del regenerador. El pre-calentamiento de la carga es una de las variables que permiten controlar la relación catalizador/aceite y el flujo de catalizador en una unidad FCC. La carga de alimentación es precalentada en un intervalo de temperaturas de 180° C-400° C (Sadeghbeigi, 2012).

El esquema del tren de calentamiento de carga cambia de una refinería a otra y depende de la demanda energética de la unidad, en algunos casos el uso de los calentadores a fuego directo no es necesario; el flujo de fondos y de ACP depende de las cargas térmicas y del flujo de carga. En la Figura 1.2 se muestra un diagrama general de precalentamiento de carga.

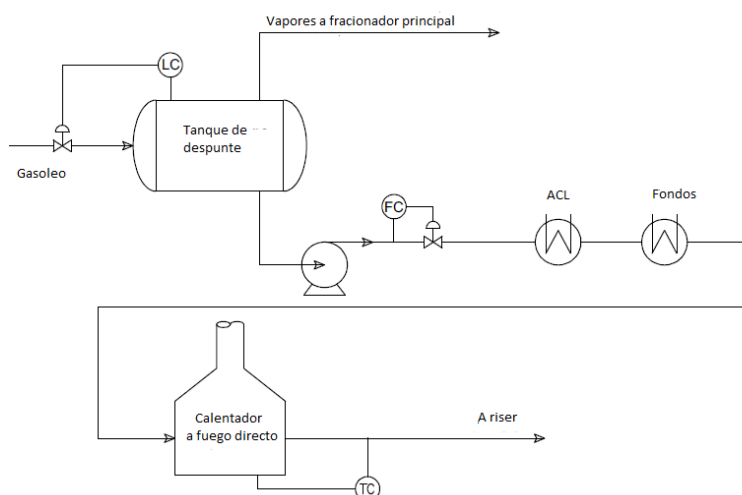


Figura 1.2. Diagrama general de precalentamiento de carga.

1.2. Reactor riser

El reactor-regenerador es el corazón del proceso de FCC. El contacto eficiente entre la alimentación y el catalizador regenerado es fundamental para alcanzar reacciones deseadas de desintegración (Figura 1.3). La carga se atomiza al entrar al reactor mediante una serie de boquillas distribuidas alrededor de la sección del riser; estas boquillas suelen estar localizadas de 5 a 12 metros sobre la base del riser en un ángulo de 50° a 60° . El uso de vapor en las boquillas de inyección facilita la vaporización de la carga, reduciendo la cantidad de coque y gas seco, aumentando la selectividad a gasolina (especialmente en cargas con alto contenido de residuos). La atomización del gasóleo aumenta el contacto de la carga de alimentación con las partículas de catalizador. Dependiendo de la carga de alimentación al proceso y el diámetro del riser el número de boquillas puede estar entre 1 y 15. En las unidades modernas, prácticamente todas las reacciones se llevan a cabo en el riser. Sin embargo, algunas reacciones térmicas y de desintegración catalítica no-selectivas siguen ocurriendo en dicha sección.

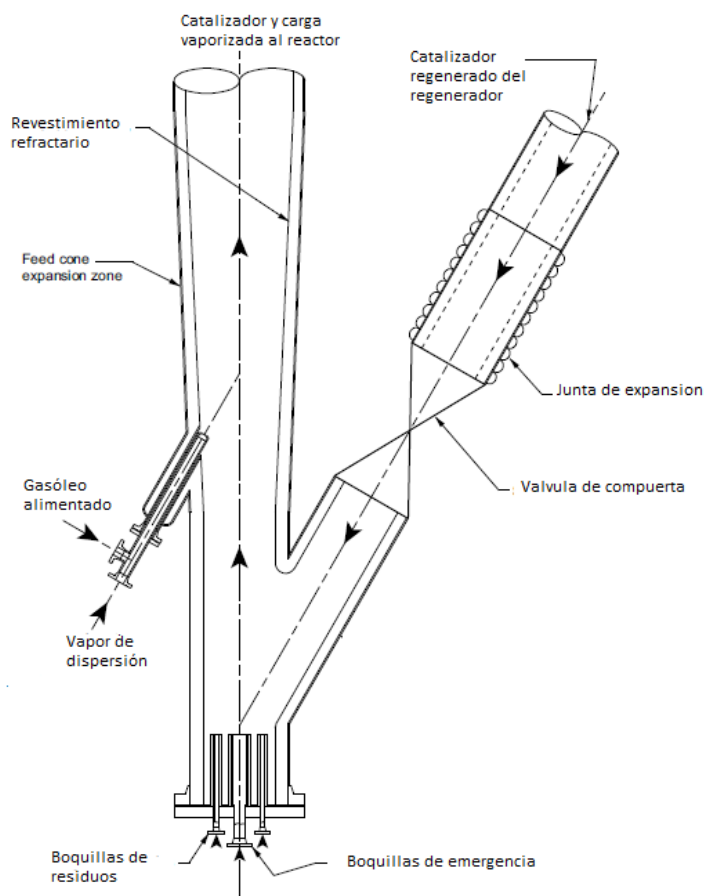


Figura 1.3. Típica sección de alimentación de una unidad FCC.

Del pre-calentador, la carga entra al reactor “riser” cerca de la base, donde se pone en contacto con el catalizador entrante proveniente del regenerador. La relación de catalizador-aceite es normalmente en un intervalo de 4: 1 a 10: 1 en peso. El calor absorbido por el catalizador en el regenerador provee la energía necesaria para calentar la carga a la temperatura deseada en el riser. La temperatura de salida del riser es controlada por la admisión de catalizador mediante una válvula.

En el reactor las reacciones son principalmente endotérmicas, por lo tanto se necesita una entrada de energía; esta energía es provista por el catalizador circulante. El riser está normalmente diseñado para manejar velocidades de salida de 12 a 18 m/s, mientras que el tiempo de residencia promedio del hidrocarburo y el catalizador en el reactor es de 2 y 5 segundos respectivamente. Las reacciones de desintegración ocurren en la fase gaseosa una vez que la alimentación es vaporizada. Por el aumento en el volumen de los vapores generados, las partículas del catalizador serán elevadas a través del reactor, siendo estas la fuerza motriz para llevar a cabo la fluidización. Además de los productos, se genera un material sólido deficiente en hidrógeno denominado coque, que es depositado sobre el catalizador, reduciendo así la actividad del catalizador. El catalizador regenerado no solo proporciona el calor necesario para llevar a cabo las reacciones de desintegración sino también para compensar el enfriamiento interno del riser provocado por la naturaleza endotérmica de las reacciones. La temperatura típica de regeneración se encuentra entre 650° C y 750° C, mientras la temperatura del riser oscila en un intervalo de 500° C a 565° C.

El riser es un tubo vertical elevado, cuya sección transversal puede variar de 61 cm a 213 cm en diámetro y su longitud de 23 m a 37 m. La mayoría de los reactores riser tienen paredes de revestimiento refractario. Una pared externa que es comúnmente una pared fría de 10 cm a 13 cm de espesor es usada como aislamiento, y una sección interna que es una pared caliente con un espesor de 2.5 cm se usa como resistencia a la abrasión. El material con el que está construido el riser es acero al carbón de baja aleación de cromo para el diseño de pared caliente.

1.3. Separador de catalizador

Es necesario realizar una correcta separación del catalizador y que ésta sea lo más eficiente para evitar la sobre desintegración de productos de reacción. Hoy en día, el separador sirve básicamente para dos propósitos: como zona de liberación para la separación del catalizador y el vapor, y como alojamiento para los ciclones del mismo. En la mayoría de las unidades, la sección final del riser suele estar conectada a una cámara de separación rápida, la cual consiste en una cámara con ranura donde el catalizador fluye de manera descendente por efecto gravitacional, mientras que los vapores y el catalizador que no se alcanza a separar fluyen lateralmente por las ranuras de la cámara, las cuales están conectadas a los ciclones de separación; los efectos inerciales y la fuerza centrífuga, que se genera por los flujos en espiral ascendente y descendente (flujos concéntricos) del gas, fuerzan a el catalizador a la pared del ciclón y abajo hacia las piernas sumergidas del ciclón.

Muchas unidades FCC emplean ciclones de una etapa, existen también de dos etapas que tienen como objetivo separar las partículas de catalizador remanente de los vapores de desintegración. La eficiencia de los sistemas de doble etapa es de 99.995+% (Figura 1.4). El vapor de dispersión y los productos de desintegración, fluyen hacia la fraccionadora, mientras que el catalizador fluye por la bajante hacia las piernas sumergidas de los ciclones que terminan en el lecho del agotador y tienen válvulas para mantener un sello positivo.

Es importante separar el catalizador y los vapores tan pronto salgan del reactor, especialmente si la temperatura de desintegración sobrepasa 510° C. De lo contrario, el tiempo excedente de contacto de los vapores con el catalizador provocara sobre desintegración y la obtención de productos no deseados. El tiempo excedente de residencia también puede provocar desintegración térmica de los productos deseados. Algunas refinerías han modificado las condiciones de salida del riser para minimizar estas reacciones.

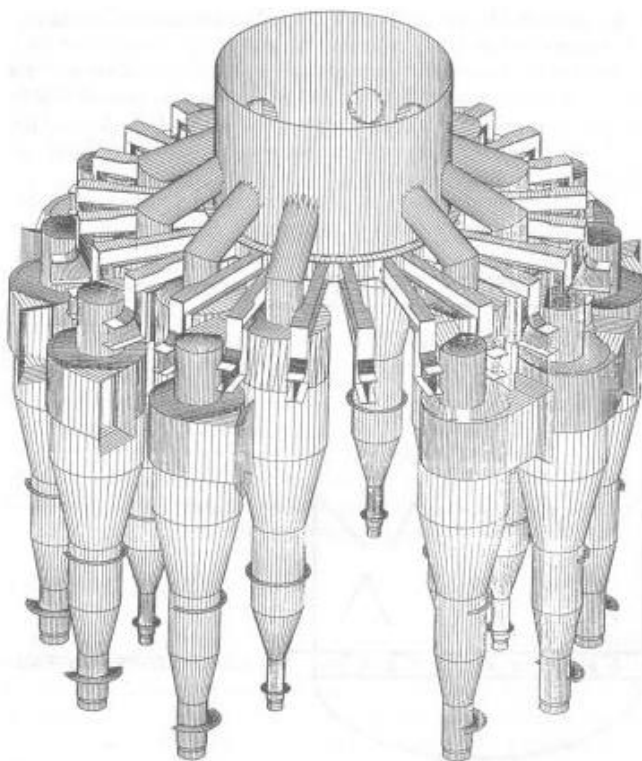


Figura 1.4. Sistema de ciclones de dos pasos.

1.4. Agotador de catalizador

El catalizador gastado, proveniente de la sección de separación de catalizador-vapor, contiene hidrocarburos adsorbidos, lo cual provoca un ensuciamiento temporal y bloqueo de poros; dicho catalizador, pasa a la sección de agotamiento en donde se utiliza vapor de media presión (con presión y temperatura típicamente de 19 bar y 275° C) a contraflujo para remover dichos hidrocarburos. Los agotadores comerciales típicamente son diseñados para obtener velocidad superficial de 0.23 m/s y flux de catalizador de 2.4 Kg a 3.4 Kg por minuto por metro cuadrado; adicionalmente cuentan con mamparas para asegurar el contacto eficiente del catalizador con el vapor de agotamiento. El tiempo de residencia del solido en el agotador exhibe valores típicos de 1 a 2 minutos, el flujo de vapor se mantiene de 2 Kg a 5 Kg por tonelada de catalizador y la temperatura de 30° C a 60° C inferior a la del reactor (Figura 1.5).

Una vez que el catalizador abandona la zona de agotamiento, éste todavía tiene adsorbido una cierta cantidad de material que no se ha podido remover con el vapor. Este material se denomina coque. El rendimiento a coque depende de la naturaleza de la carga, del catalizador, del tiempo de residencia, presión y temperatura del reactor. La selectividad a coque aumenta con el contenido de metales en el catalizador y el valor del Carbón Conradson (partículas sólidas microscópicas) en la carga. Es importante maximizar la remoción de hidrocarburos en el agotador y evitar así la presencia de dichos hidrocarburos en el regenerador, ya que estos contienen mayor cantidad de hidrogeno que el coque solido presente en el catalizador y pueden ocasionar explosiones en la zona de combustión del regenerador.

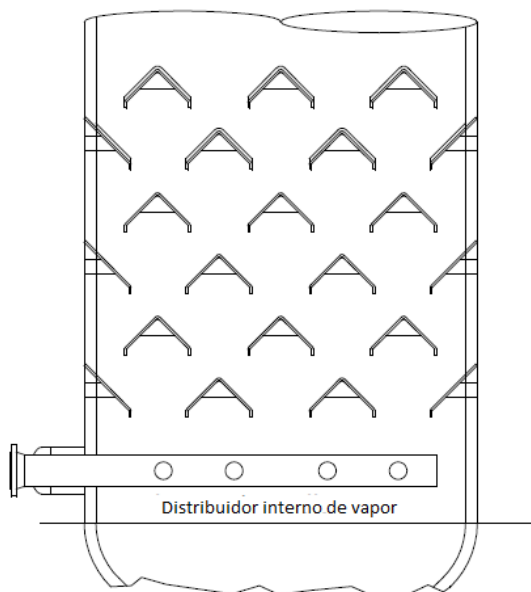


Figura 1.5. Agotador de catalizador.

1.5. Regenerador

El catalizador coquizado se transfiere del agotador (stripper) al regenerador, donde se quema el coque con aire suministrado por el soplador, proporcionando con esto el calor necesario para el buen funcionamiento del proceso, según el tipo de combustión (parcial o completa) y la configuración mecánica del regenerador (1 o 2 etapas). El aire, es la fuente de oxígeno para la combustión del coque; el soplador de aire provee además, suficiente velocidad y presión para mantener el lecho de catalizador en estado fluidizado.

El aire entra al regenerador a través de un distribuidor localizador cerca de la base del recipiente. Generalmente, estos distribuidores están diseñados exhibir caídas de presión de 0.07 atm -0.14 atm para así asegurar un flujo de aire a través de todas las boquillas y una velocidad entre los 0.6 y 1.2 m/s. Existen dos regiones en el regenerador: la fase densa y la fase diluida. La mayor concentración de partículas de catalizador está localizada en la fase densa inmediatamente arriba del distribuidor de aire. La fase diluida se encuentra por encima de la fase densa cerca de la entrada de los ciclones y posee, sustancialmente, menor cantidad de catalizador.

En la combustión parcial una parte del coque depositado sobre el catalizador se quema en forma incompleta hacia monóxido de carbono. La oxidación de CO a CO₂ genera 2.5 veces más calor que la combustión de C a CO. En la práctica algunos regeneradores se operan en combustión parcial para no exceder la temperatura límite de las partes internas del regenerador. Además cambiar al modo de combustión parcial puede permitir a los operadores procesar cargas más pesadas y permanecer dentro de los límites de temperatura del regenerador. En este sentido, la temperatura del regenerador es controlada regulando el flujo de combustión de aire. Por otro lado, al procurar una combustión total, el nivel de carbón en el catalizador regenerado se reduce, incrementando la actividad del catalizador y su selectividad. Actualmente la mayoría de los regeneradores operan a combustión completa con un lecho turbulento(a mayor velocidad lineal del aire favorece la homogeneización del lecho) a temperaturas alrededor de los 700 °C. La combustión completa puede ser lograda ya sea térmicamente o con la ayuda de un promotor. La temperatura de salida del regenerador varía entre 650° C y 750° C. La temperatura alcanzada depende de la cantidad de coque sobre el catalizador y de la circulación de catalizador en la unidad así como la temperatura a la salida del riser. El catalizador desactivado entra al regenerador conteniendo entre 0.5% y 1.5% en peso de coque, dependiendo de la calidad de la carga de alimentación (Sadeghbeigi, 2012).

Las unidades convencionales así como las que procesan residuos suelen tener un regenerador en dos etapas, las cuales permiten alcanzar temperaturas de catalizador regenerado superiores a 750° C. Esta configuración favorece la vaporización de la carga residual en el reactor, al mismo tiempo que permite limitar la desactivación hidrotérmica del catalizador en el regenerador, ya que la mayor parte del hidrogeno en el coque se quema en la primera etapa de regeneración, a temperaturas moderadas (650° C), mientras que el resto del carbón se quema en una atmosfera relativamente seca a temperaturas superiores a 750° C en la segunda etapa.

Algunas unidades tienen integradas al regenerador un enfriador de catalizador, en particular las diseñadas para procesar residuos, en la cuales el carbón residual en la carga puede ser superior al 1.7%. Esto con el fin de extraer energía del proceso para mantener el balance térmico de la unidad, ya que la cantidad de calor generada por la combustión debido al exceso de coque es superior a la energía requerida por la unidad.

El regenerador tiene dos principales funciones, restaurar la actividad del catalizador y suministrar el calor requerido por el riser, de manera que la unidad opere en balance termodinámico, es decir, el calor demandado en la unidad es generado por el regenerador. Dicha carga térmica es generada por las reacciones de combustión de coque:

Tabla 1.1. Calor liberado por reacciones de combustión.

Reacción	Calor liberado kcal/kg de C,H ₂ o S
$C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$	2,200
$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	5,600
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	7,820
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	28,900
$S + \frac{x}{2} O_2 \rightarrow SO_x$	2,209
$N + \frac{x}{2} O_2 \rightarrow NO_x$	-

En la Tabla 1.1, se muestra la importancia de remover los hidrocarburos en el agotador, ya que la combustión del hidrogeno es altamente exotérmica, y esto provocaría incrementos de temperatura en el regenerador, lo cual podría originar daños estructurales.

El calor producido en el regenerador es utilizado para cubrir las siguientes demandas energéticas.

- Vaporización de la carga a procesar
- Calentamiento del aire de combustión
- Suministro del calor de reacción de desintegración (reacciones mayoritariamente endotérmicas)
- Pérdidas de calor.

El balance energético en las secciones reacción-agotamiento-regeneración dicta la circulación de catalizador que demanda la unidad y permite el cálculo de la relación catalizador/aceite., cuya importancia incide directamente sobre los rendimientos de producto. A continuación se desglosa de manera general el balance energético sobre el agotador y el regenerador. En la tabla 1.1 se muestran las contribuciones energéticas para dicho balance de energía.

El calor suministrado al catalizador de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$Q_{cat} = Q_1 - \sum_{i=2}^7 Q_i \quad (1.1)$$

Aquí:

Q_1 , es el calor liberado en el regenerador menos la contribución energética de los otros componentes Q_i , dando como resultado el calor neto suministrado al catalizador.

Con el calor requerido del catalizador Q_{cat} , el Cp del catalizador Cp_{cat} y las temperaturas de reacción (salida del riser) y la del regenerador (fase densa), se calcula la circulación de catalizador:

$$Circulacion\ de\ catalizador = \frac{Q_{cat}(\frac{Kcal}{h})}{Cp_{cat}(\frac{Kcal}{^{\circ}C\ Kg}) * (T_{reg} - T_{rxn})(^{\circ}C)} \quad (1.2)$$

Así mismo se obtiene la relación catalizador aceite:

$$RCO = \frac{FCAT}{FGOV} = \frac{Circulacion\ de\ catalizador}{Flujo\ masico\ de\ carga} \quad (1.3)$$

Estos parámetros son muy importantes en el balance térmico de la unidad y por consiguiente de la operación de la misma, ya que el catalizador es el medio de transferencia de energía dentro de la unidad. La relación catalizador/aceite está relacionada con el $\Delta Coque$, que es la diferencia entre el coque en el catalizador gastado y el coque en el catalizador regenerado. Esta variable es muy importante en el balance térmico y está íntimamente ligada con la temperatura del regenerador, ya que al disminuir el $\Delta Coque$, disminuye la temperatura del regenerador.

$$\Delta Coque = \frac{\% peso\ de\ rendimiento\ de\ coque}{RCO} \quad (1.4)$$

Un bajo $\Delta Coque$ no significa necesariamente un bajo rendimiento de coque, ya que dicho rendimiento está definido por factores de balance térmico. El rendimiento total de coque permanece constante durante la operación de las unidades FCC a no ser que haya un cambio en los requerimientos de calor; si los requerimientos de calor se mantienen constantes, un cambio en $\Delta coque$ causará un cambio opuesto en la relación catalizador/aceite para mantener así el delta coque constante. El $\Delta coque$ tiene cuatro contribuciones importantes: coque del carbón residual de la carga, coque proveniente de los metales contaminantes, coque de la etapa de agotamiento y coque catalítico. El carbón de la carga se relaciona con el nivel de carbón Conradson. El coque de despojamiento o de catalizador/aceite, resulta del arrastre de hidrocarburos ocluidos después del despojamiento, el coque contaminante que proviene del efecto catalítico de los metales en la carga y el coque catalítico es una función de la conversión y es la tendencia de producir coque por parte del catalizador.

1.6. Sección de fraccionamiento

El objetivo de la fraccionadora principal (Figura 1.6), es condensar el efluente en forma de gas proveniente del riser y separar los productos más pesados de la gasolina y los ligeros. La columna de destilación está acompañada por un condensador y un rehervidor, las columnas también pueden estar acompañadas por platos y/o por un lecho empacado.

Para la operación de la fraccionadora principal, el efluente del reactor debe ser enfriado antes de ingresar a la torre, esto se logra mediante la corriente de recirculación que proviene de los fondos de la fraccionadora. Dicha corriente es utilizada para limpiar los polvos de catalizador aun presentes. El calor recuperado del fondo de la columna, es utilizado para precalentar carga fresca, generar vapor, uso en los rehervidores en la planta de gas.

Es importante mantener la temperatura de fondos por debajo de 370° C para minimizar la coquización del catalizador, esto se puede lograr mediante un enfriamiento con la corriente de fondo.

Los cortes principales que se hacen en la fraccionadora son los siguientes:

- Gases C₃-C₄
- Nafta (p. eb.= 60° C-221° C)
- Aceite cíclico ligero, ACL (221° C-350° C)
- Aceite cíclico pesado, ACP (350° C +)
- Aceite decantado con sólidos o "slurry".

El aceite decantado y el ACP son las corrientes que generalmente se utilizan como enfriamiento, que puede ser un limpiador de los vapores de alimentación a la fraccionadora o para dar la carga térmica para el calentamiento de la carga al reactor.

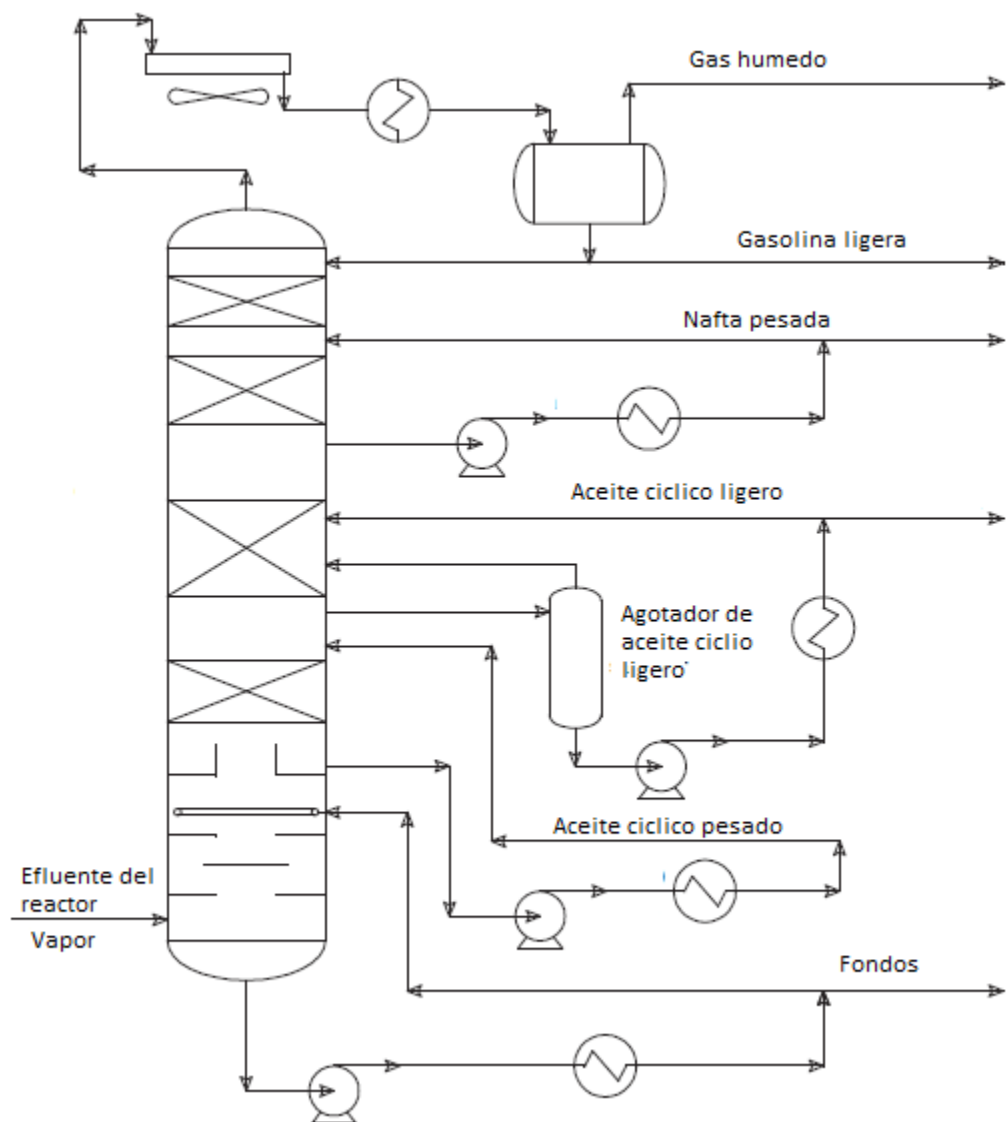


Figura 1.6. Diagrama general de la fraccionadora principal.

1.7. Unidad de recuperación de vapores

La sección de recuperación de vapores de la unidad FCC tiene como objetivo separar la gasolina inestable y el gas húmedo proveniente de la fraccionadora, en C_3 , C_4 y gasolina.

Sección de compresión y separación

El proceso de separación comienza con una compresión de dos etapas, con un condensador inter-etapa, el vapor a la descarga del segundo compresor entra a un sistema de condensadores de alta presión y a un tanque estabilizador, en donde se obtienen vapores y condensadores a alta presión.

Absorbedor primario

El vapor proveniente del separador a alta presión, contiene una cantidad considerable de C_3 y componentes pesados, esta corriente ingresa por el fondo del absorbedor primario y entra en contacto a una contracorriente con aceite absorbedor; este aceite puede provenir de los hidrocarburos líquidos de la fraccionadora (gasolina inestable) o del fondo de la desbutanizadora (gasolina debutanizada), esto con el fin de remover la mayor cantidad de C_3 .

EL proceso de absorción es exotérmico y para mejorar la recuperación de C_3 , el líquido de los platos intermedios es enfriado externamente, para después ingresar de nuevo al absorbedor o, en algunas unidades FCC, el aceite es enfriado antes de entrar al absorbedor.

Absorbedor secundario o absorbedor esponja

El vapor del absorbedor primario contiene pequeñas cantidades de gasolina y pasa al absorbedor secundario, donde entra en contacto con el aceite esponja el cual recupera esta gasolina, el aceite esponja es el aceite cíclico ligero proveniente de la fraccionadora y/o nafta pesada proveniente de la misma. El aceite esponja enriquecido regresa a la fraccionadora, mientras que el gas es enviado a un tratamiento de aminas para remover el H_2S .

Agotador-absorbedor

Los líquidos provenientes del condensador inter-etapa y del separador de alta presión, contienen cantidades apreciables de C_3 y de hidrocarburos pesados y en menor proporción C_2 , H_2S y agua. Para remover los C_2 , dichos líquidos entran al agotador por la parte superior, fluyendo de manera descendente para entrar en contacto con el flujo ascendente de vapor de agotamiento generado por el rehervidor, usando los fondos de la debutanizadora para proveer la carga térmica al rehervidor.

El vapor enriquecido en C_2 regresa al separador de alta presión para posteriormente entrar al absorbedor primario, por otro lado, la nafta agotada se envía a la desbutanizadora.

Desbutanizadora

Los fondos del agotador contienen C_3 / C_4 y gasolina. La corriente es previamente vaporizada por una válvula y es alimentada a la mitad de la torre debutanizadora. Por los domos de la torre salen los C_3 y C_4 , mientras que el fondo es la gasolina estabilizada (gasolina debutanizada). La carga termina del re-hervidor de la torre, la proporciona el "slurry" de la fraccionadora o vapor.

La gasolina debutanizada puede ser usada como aceite absorbedor en el absorbedor primario, para proporcionar carga térmica al agotador o puede ser enviada a tratamiento para remover azufre y de ahí al pool de gasolina. En otras unidades la gasolina debutanizada es enviada a un splitter, en donde dicha gasolina se separa en gasolina ligera y gasolina pesada, esto con el fin de mejorar el pool de gasolina, cuando la mezcla contiene cantidades apreciables de aromáticos y/o compuestos azufrados.

Los productos de domo de la debutanizadora son enviados a una despropanizadora, para obtener corrientes de C_3 por el domo y C_4 por el fondo. Las corrientes de C_3 son utilizadas en procesos petroquímicos, mientras que los C_4 son utilizados para procesos de alquilación y MTBE.

La Figura 1.7 muestra un diagrama típico de una unidad recuperadora de vapores.

1.8. Sección de endulzamiento de gases con aminas

El gas proveniente del absorbedor secundario, contiene cantidades apreciables de H_2S (gas amargo), dicho gas es enviado a un absorbedor con aminas (generalmente di-etanol-amina o metil-di-etanol-amina), el absorbedor opera a contracorriente; por la parte superior del contactor sale el gas endulzado (sin H_2S) hacia un tanque estabilizador y de ahí a almacenamiento o a la red de bombeo de gas. Por otro lado las aminas ricas en H_2S son regeneradas en un calentador-regenerador, en donde la reacción ácido-base es revertida, la solución de aminas caliente que sale del fondo del regenerador, es enviada a intercambiar calor con las aminas ricas para ser enfriadas antes de regresar al absorbedor. Por su parte el H_2S proveniente del regenerador, que contiene pequeñas cantidades de aminas, pasa por un acumulador para posteriormente ser enviado a las plantas recuperadoras de azufre, y la amina recuperada regresa al regenerador.

Una porción de la amina rica fluye a través de un filtro para remover partículas, así como a través de una cama de carbón. El filtro tiene como objetivo remover polvos y sulfuro de hierro, mientras que la cama de carbón se encarga de remover los hidrocarburos residuales. Figura 1.8



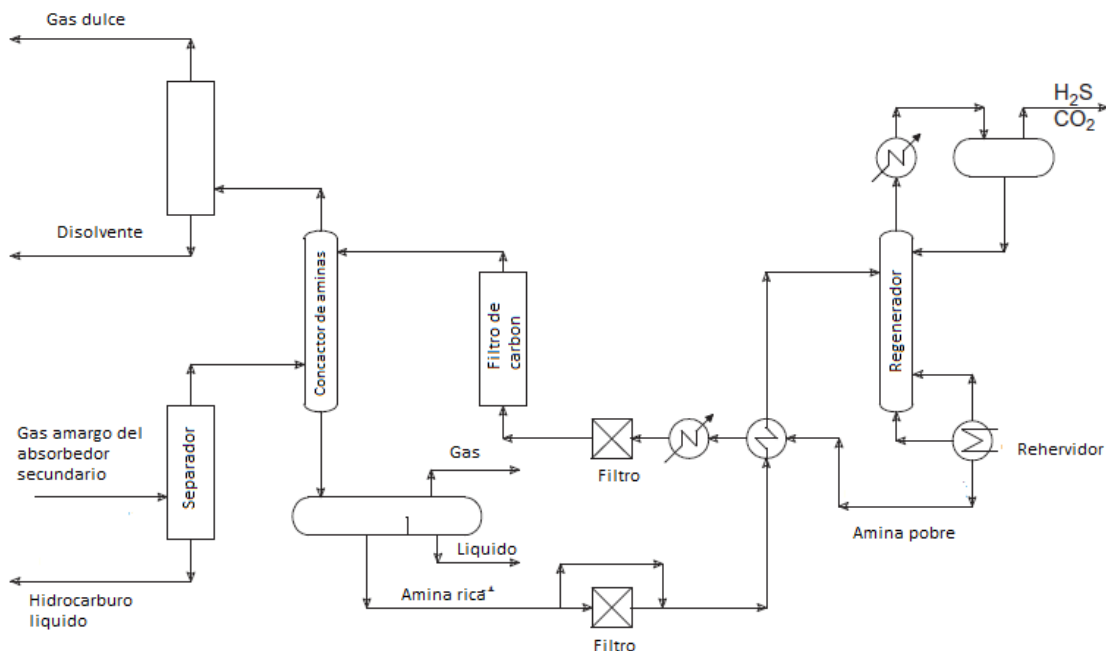


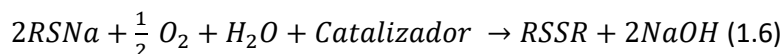
Figura 1.8. Esquema típico de una unidad de endulzamiento con aminas.

1.9. Tratamiento caustico de gasolina y gas L.P

Los mercaptanos son compuestos orgánicos azufrados con formula general R-SH, cuya remoción es imposible con aminas; por ello se cuenta con dos opciones para su tratamiento:

- Extracción, usado para gas LP
- Endulzamiento, usado para compuestos más pesados, *i.e.* gasolina y diésel.

Ambos procesos utilizan sosa caustica en solución, aire y catalizador y pueden realizarse en extractores tipo “fiber film” o en extractores (para el caso del proceso de extracción). Las reacciones que ocurren son las siguientes:



Del fondo de los extractores la solución de sosa que contiene mercapturo de sodio (R-SNa), entra al regenerador, donde el oxígeno presente en el aire reacciona con el mercapturo de sodio para formar aceite de disulfuro, el cual es insoluble en sosa.

El producto de la oxidación pasa por un separador para remover el disulfuro; donde un disolvente hidrocarburo (generalmente nafta) remueve el aceite de disulfuro de la sosa regenerada. Esta última regresa a los extractores para su tratamiento. En la Figura 1.9

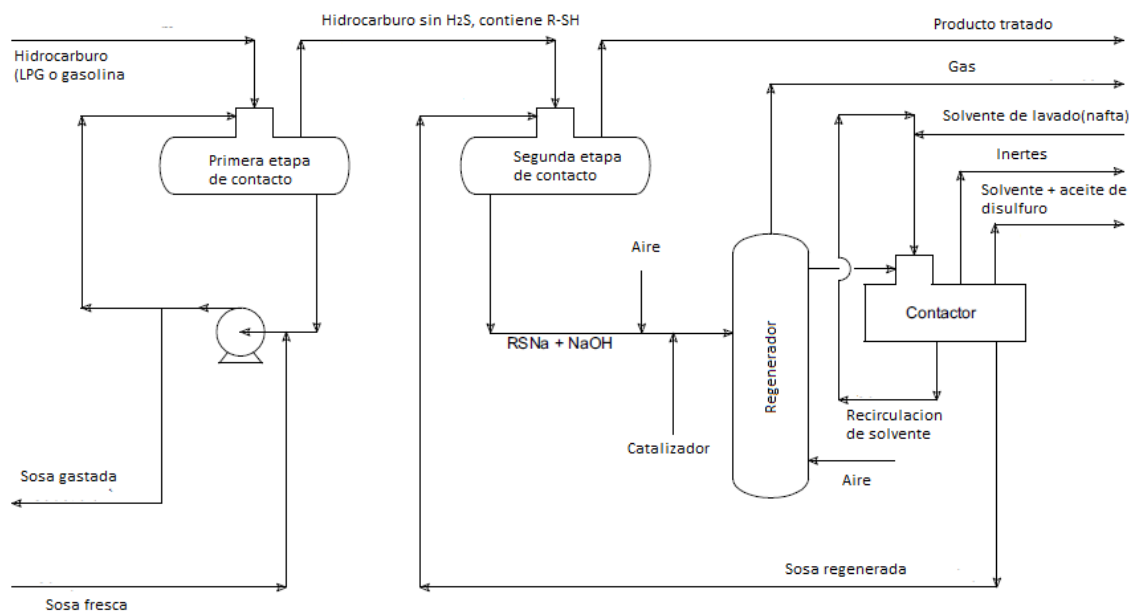


Figura 1.9. Proceso merichem. (Endulzamiento y extracción).

1.10. Unidades de MTBE, TAME y Alquilación

Los butilenos de las unidades FCC y de las plantas de coquización retardada son alimentados a las plantas MTBE donde reaccionan el isobutileno y el metanol para producir metil-ter-butil-eter (MTBE) $C_5H_{12}O$ compuesto oxigenado con 18.15% en peso de oxígeno con número de octano de 118, que sirve de aditivo para incrementar el octanaje de la gasolina.

La nafta desbutanizada de las FCC es alimentada a la planta TAME donde la nafta es depentanizada, y los amilenos ($C_5=$) reaccionan con metanol para producir metil-teramil eter (TAME). La nafta despentanizada es enviada al pool de gasolinas, mientras que el TAME es utilizado para incrementar el octanaje de la gasolina.

Los butilenos restantes no reaccionados en las plantas MTBE, propilenos y amilenos provenientes de la FCC reaccionan con el iso-butano (iC_4) de la unidad de isomerización de C_4 son procesados en la planta de alquilación, para producir C_7 , C_8 y C_9 ramificados y saturados, tales como iso-heptano, iso-octano e iso-nonano, dichas moléculas tienen un número alto de octano, el proceso de alquilación produce las moléculas necesarias para producción de gasolinas Premium.

1.11. Variables de operación del proceso FCC

Como en todo proceso, las unidades de desintegración catalítica FCC tienen variables independientes y dependientes, las cuales se clasifican en la tabla 1.2. Las variables mostradas anteriormente, se ajustan de tal forma que a unidad opere bajo balance térmico.

Tabla 1.2. Clasificación de las variables de operación del proceso FCC.

Variables independientes	Variables dependientes
Tipo de carga	Relación catalizador/aceite
Circulación de catalizador	Temperatura de reacción
Temperatura de precalentamiento de carga	Temperatura del regenerador
Flujo de vapor de agotamiento	Presión en el reactor
Recirculación de fondos	Presión en el regenerador
Flujo de aire al regenerador	Actividad de catalizador en equilibrio
Velocidad de reposición de catalizador	Carbón en catalizador regenerado
Flujo de carga fresca	Rendimiento a productos
	Calidad de los productos

Tipo de carga: La naturaleza de la carga, ya sea de parafinas o refractaria así como el contenido de contaminantes presentes en la misma (carbón residual, metales, nitrógeno, azufre) afectan directamente las variables de operación, rendimiento y calidad de los productos de la unidad, siendo la variable que rige el comportamiento de la unidad; por ejemplo, una carga de residuo atmosférico cuya naturaleza sea refractaria, con baja gravedad API y con gran contenido de contaminantes, provocara temperaturas altas en el regenerador, gran cantidad de carbón en el regenerador, disminución en la actividad del catalizador y menor rendimiento a productos ligeros y gasolina, aumentando el rendimiento de las fracciones pesadas, además de obtener productos con alto contenido de azufre.

Circulación de catalizador: El catalizador es el principal medio de transporte de energía, por lo que un aumento o decremento en la circulación del mismo, provocará efectos significativos en la unidad. Un aumento de temperatura de riser, provocará mayor conversión, pero se puede llegar a observar una sobre desintegración, en donde la gasolina gas seco y GLP termicamente, por otra parte, el octanaje en la gasolina aumentará a pesar de la disminución en el rendimiento de gasolina.

Temperatura de precalentamiento de carga: Al bajar la temperatura de la alimentación al riser, se requiere aumentar la circulación de catalizador para lograr la temperatura especificada de salida del riser, provocando un incremento en la relación catalizador/aceite aumentando de esta manera la conversión, aunque este aumento no es significativo comparado por el producido al aumentar la temperatura del riser. Una disminución de temperatura de carga tiene mayor efecto en la producción de coque porque al reducir el calor suministrado por la carga del riser, se requiere

aumento de calor en el catalizador circulante; este aumento en la cantidad de coque provoca un aumento en la temperatura de los lechos del regenerador.

Flujo de vapor de agotamiento: El vapor de agotamiento tiene como función remover el hidrocarburo ocluido en el catalizador gastado, si se disminuye el flujo de vapor de agotamiento, habrá mayor cantidad de hidrocarburos ocluidos en el catalizador, de los cuales condensarán formando “coque de agotamiento”, y al pasar este último al regenerador provocará aumento en la temperatura del regenerador.

Recirculación de fondos: Recircular fondos de fraccionadora o aceite cíclico pesado al riser ayudará a elevar la temperatura de los lechos del regenerador cuando esto es necesario, debido a la presencia de mayor cantidad de coque en fondos y ACP. La recirculación de fondos junto con una disminución de temperatura del riser, aumenta el rendimiento de aceite cíclico ligero disminuyendo los de gasolina y gases.

Flujo de aire al regenerador: Esta variable tiene efecto únicamente sobre la operación del regenerador, un incremento en el flujo de aire, provee mayor cantidad de oxígeno para combustión más completa en el regenerador, por lo que promueve un mayor quemado de coque; aumentar el flujo de aire ayuda a elevar la temperatura del regenerador y disminuir la circulación de catalizador.

Velocidad de reposición de catalizador: Durante la operación de las unidades FCC el catalizador va perdiendo actividad (catalizador de equilibrio), parte del catalizador de equilibrio es removido del inventario de la unidad y se repone con catalizador fresco; todo esto con el fin de mantener el inventario y la actividad del catalizador constantes. Un aumento en la reposición de catalizador, incrementará la actividad catalítica, aumentando la conversión y el rendimiento a coque, por lo que al haber más cantidad de carbón, la temperatura del regenerador podrá elevarse y la circulación de catalizador descenderá para mantener el quemado de coque en equilibrio. Sin embargo el aumento de la velocidad de reposición tomara semanas en surgir efecto.

Flujo de carga fresca: Un aumento en el flujo de carga dejando fijas el resto de las variables, disminuye ligeramente la temperatura del regenerador e incrementa la circulación de catalizador, aunque en este caso no se manifieste en incremento en la relación catalizador/aceite, la conversión aumentará ligeramente, pero se ajustará al modificar las otras variables de operación, en otras palabras el único efecto de un aumento del flujo de la carga es en el aspecto económico, debido a la ganancia asociada a cada barril de carga procesado.

1.12. Características del crudo

El petróleo es un líquido oleoso bituminoso de origen natural compuesto por diferentes sustancias orgánicas. Las sociedades industriales modernas lo utilizan sobre todo para promover la movilidad por tierra, mar y aire. Además, el petróleo y sus derivados se emplean para fabricar medicinas, fertilizantes, productos alimenticios, objetos de plástico, materiales de construcción, pinturas y textiles, y para generar electricidad. También recibe los nombres de petróleo crudo, crudo

petrolífero, todos los tipos de petróleo se componen de hidrocarburos, aunque también suelen contener hetero-compuestos de azufre, nitrógeno y oxígeno; el contenido de azufre varía entre 0,1% y un 5% peso. El petróleo contiene elementos y compuestos gaseosos, líquidos y sólidos.

La consistencia del petróleo varía desde un líquido tan poco viscoso como la gasolina hasta un líquido tan espeso que ni siquiera fluye a temperatura ambiente. Por lo general, hay pequeñas cantidades de compuestos gaseosos disueltos en el líquido; cuando las cantidades de estos compuestos son mayores, el yacimiento de petróleo está asociado con un depósito de gas natural.

El crudo puede caracterizarse por fracciones o cortes, estos son grupos de compuestos que se encuentran entre una temperatura de ebullición y otra, llamados puntos de corte. En este trabajo el principal interés es la fracción que corresponde al gasóleo de vacío, ya que éste constituye la alimentación del reactor de desintegración catalítica, responsable de la producción de gasolina y otros subproductos.

Tabla 1.3. Composición de una carga típica de petróleo crudo.

Temperatura	Fracción o corte
Menor de 32° C	Butanos y ligeros
32° C-104° C	Gasolina
104° C-157° C	Nafta pesada
157° C-232° C	Keroseno/Diésel
232°C-427° C	<i>Gasóleo de vacío</i>
Mayor de 427° C	Residuo

Las refinerías procesan diferentes tipos de crudos, y debido a que la calidad de estos crudos fluctúa, puede ocurrir lo mismo con las propiedades de carga. De esta forma, la caracterización para determinar las propiedades físicas y químicas, representa uno de los más importantes requerimientos en el proceso.

Puede suceder que dos alimentaciones con similares intervalos de puntos de ebullición, exhiban diferencias en el desarrollo de las reacciones de desintegración y por consiguiente, en el rendimiento de productos. El conocimiento de las propiedades de la alimentación y su impacto en el funcionamiento de la unidad, son esenciales en la operación del proceso.

Para realizar la caracterización existen técnicas analíticas sofisticadas como espectrometría de masas, para determinar la composición completa de la alimentación de una unidad de FCC; sin embargo, ésta no se lleva a cabo en el ámbito industrial debido a que no se dispone del equipo en la planta. El gasóleo de vacío constituye uno de los productos intermediarios provenientes de la destilación de vacío del crudo. Esta fracción es una de las más pesadas, con intervalo de temperatura de ebullición entre 232° C y 427° C; sin embargo, la severidad del proceso de desintegración, hace posible la utilización de esta carga pesada como alimentación al reactor para la producción de gasolinas y otros productos.

Gasóleo de vacío

El gasóleo de vacío constituye uno de los productos intermediarios provenientes de la destilación de vacío del crudo. Esa fracción es una de las más pesadas, con su intervalo de temperatura de ebullición esta entre 232° C y 427° C, sin embargo, la severidad del proceso de desintegración, hace posible la utilización de esta carga pesada como alimentación al reactor para la producción de gasolinas y otros productos.

Para obtener una buena caracterización de la alimentación de gasóleo, es necesario determinar las propiedades físicas y químicas del hidrocarburo, sin embargo, debido a lo sofisticado de las técnicas analíticas no resulta práctica la determinación de la composición química de la alimentación. De esta forma, con frecuencia las propiedades físicas son usadas para medir cualitativamente la composición del gasóleo. Las propiedades más ampliamente usadas a nivel industrial por las refinerías son las siguientes:

- Gravedad específica
- Curvas de destilación (factor K_{uop})
- Índice de refracción
- Numero e índice de octano
- Viscosidad
- Pruebas Conradson, métodos de Ramsbottom e insolubles en heptano.

Esta es una descripción de las propiedades que se toman en cuenta en una refinería para caracterizar las cargas de alimentación a FCC durante la operación. Sin embargo, para realizar estudios de investigación, es necesario que se considere alguna otra descripción en términos moleculares, que permita proponer una estrategia de análisis del proceso.

Debido a la gran cantidad de especies presentes en los gasóleos (miles), es necesario definir los constituyentes moleculares más importantes que se encuentran en la alimentación del riser de la unidad FCC, ya que a pesar de los estudios realizados, no ha sido posible conocer el mecanismo de reacción que se lleva a cabo durante la desintegración de gasóleos. Estos miles de compuestos presentes en el gasóleo de vacío, pueden aglomerarse en grupos denominados lumps.

Tabla.1.4. Análisis PONA de gasóleo.

Lump	Naturaleza química
Gasóleo (alimentación) >350 P.M. = 400 g/mol	Parafinas Olefinas Naftas con 1 a 3 ciclos Naftas con más de tres ciclos Aromáticos Poli aromáticos

Una propuesta de agrupamiento muy utilizada en la desintegración catalítica es la que se muestra en la tabla, esta toma como base 4 familias químicas, que son: parafinas (P), olefinas(O), naftas(N) y aromáticos(A). Esta descripción de la naturaleza química es muy importante, ya que constituye la base de las reacciones elementales de la desintegración cuando se obtiene de crudos ligeros del gasóleo, los cuales están formados entre el 50% y el 65 % en peso de la alimentación total de parafinas. Estas moléculas están disponibles y son fácilmente fraccionadas hacia olefinas, y a su vez puede generar naftenos y compuestos aromáticos. También las olefinas se fraccionan para dar compuestos cada vez pequeños en peso molecular. La combinación de todos estos compuestos origina la composición de productos obtenidos por los procesos FCC, como la gasolina principalmente y en menor cantidad de gases ligeros y coque (depositado sobre el catalizador).

A nivel industrial, existen varios métodos para predecir la composición PONA. Una vez que la configuración molecular es conocida, el modelo cinético puede ser desarrollado para predecir los rendimientos de los productos. A nivel investigación, en los últimos años los avances que se han desarrollado demuestran que el tipo de modelo cinético es muy importante en el modelado de un reactor de desintegración, ya que se ha demostrado que la selectividad de los productos del proceso FCC es ampliamente dependiente de las propiedades del gasóleo.

1.13. Impacto de las propiedades de la carga en las variables de operación

Las propiedades físicas y químicas de la carga tienen un impacto significativo en el comportamiento operativo de la unidad, así como en el rendimiento y la calidad de productos. A continuación se mencionan de manera breve las características físicas y químicas principales de la carga, y cómo influyen en el proceso FCC.

Gravedad API

Medición relativa de la gravedad específica que se utiliza para caracterizar los productos petrolíferos líquidos. Las mediciones de gravedad API se definen a 60°F con el método ASTM D287; la conversión de la gravedad específica en gravedad API se puede lograr mediante la siguiente ecuación: $API = 141.5 / (G.E - 131.5)$. Mayor gravedad API significa carga más ligera, por lo que estará compuesta con compuestos más ligeros y fácil de romper, como las parafinas y los naftenos.

Destilación ASTM

Una muestra de 100mL se calienta y evapora en un equipo estandarizado y la temperatura del vapor de domo se mide a la intervalos de 5% en volumen del destilado recolectado. Una mayor temperatura final de ebullición indica carga más pesada. Existen dos tipos de destilación principalmente utilizados para la caracterización de gasóleos, estos son las pruebas ASTM-D1160, ASTM-D86. La diferencia entre una y otra es la presión a la cual se realizan las pruebas, el método D1160 se realiza a vacío, mientras que el método D86 se realiza a presión atmosférica. Esta última se utiliza principalmente para productos más ligeros como gasolina y aceite cíclico ligero.

La distribución del contenido de carbono en la carga (parafinas, aromáticos y naftas), puede ser determinado por el método n-d-M de acuerdo a la norma ASTM D- 3238, que utiliza parámetros como índice de refracción, densidad, peso molecular promedio y azufre; para estimar el porcentaje de distribución de carbonos. La distribución de carbonos indica que tan “desintegrable” es la carga y de acuerdo a los tipos de carbonos, se puede estimar qué productos se obtendrán con mayores rendimientos. De acuerdo a la siguiente relación del tipo de hidrocarburo con los productos FCC.

- GLP y Gasolina: C_3 - C_4 , C_5 - C_{12} , $< 221^{\circ}\text{C}$. Parafinas, isoparafinas, Cicloparafinas, monoaromaticos.
- ACL: 221°C - 343°C (C_{12} - C_{20}). Diaromaticos y Diaromaticos azufrados
- ACP y fondos 343°C +. Triaromaticos, tetraaromaticos, poliaromaticos.

Propiedades químicas

Las principales pruebas químicas que se realizan a las cargas FCC permiten conocer el contenido de carbón residual, contenido de nitrógeno, azufre y de metales (níquel, vanadio, hierro, sodio principalmente). Todas estas especies antes mencionadas son venenos para el catalizador (exceptuando el azufre), es por esto que su determinación es importante. A continuación se describen los principales métodos de determinación de las impurezas de la carga.

Contenido de carbono residual

El carbón residual es definido como el contenido de carbono presente en un aceite después de una desintegración térmica de dicha muestra. Dicho carbón pasa a formar directamente el coque, por lo que este parámetro está estrechamente vinculado con el balance de energía. Las unidades FCC, operan a coque constante y están limitadas por su capacidad de quemado de coque; una carga con mayor contenido de carbón residual, formara más coque, con lo que aumenta la temperatura del regenerador y del catalizador regenerado; dicho catalizador es el que proporciona el calor de reacción necesario para la desintegración catalítica (reacción endotérmica), si dicha temperatura es muy elevada, se puede producir una sobre desintegración de productos y eso disminuye el rendimiento de gasolina. Limitando de esta manera la capacidad de procesamiento de la unidad. Los gasóleos rinden menos de un 0.5% peso de coque, pero actualmente muchas unidades procesan mezclas de gasóleos y de residuales, lo que puede generar hasta un 15% peso de coque. Existen cuatro métodos de determinación de carbón residual: Conradson, Ramsbottom, Micro-Method E insolubilidad de heptano.

Contenido de nitrógeno

El contenido de nitrógeno en la carga de alimentación a las unidades FCC, se refiere a los compuestos orgánicos que contienen nitrógeno. Algunos compuestos presentan carácter básico y otros son neutros; la suma de ambos tipos de moléculas se conoce como nitrógeno total. Aproximadamente de $\frac{1}{4}$ a $\frac{1}{2}$ del nitrógeno total lo constituye el nitrógeno básico, es decir, moléculas capaces de reaccionar con ácidos. Ejemplos de este tipo de moléculas son la piridina, la quinolina, la acridina y la fenantridina. El nitrógeno básico, neutraliza los sitios ácidos del catalizador; dichos sitios ácidos son necesarios para que proceda la reacción de desintegración, el nitrógeno básico causa pérdida temporal de actividad del catalizador, ya que las moléculas de

nitrógeno adsorbidas en el catalizador son quemadas en el regenerador, dando lugar a NO_x, los cuales son contaminantes atmosféricos. El método empleado para la determinación de nitrógeno es el método ASTM D- 4629-08, el cual mide el nitrógeno total a través de una oxidación y un detector de quimiluminiscencia.

Contenido de azufre

Las cargas de FCC contienen azufre en forma de tioles, sulfuros derivados del dibenzotiofeno, etc.; estos compuestos se encuentran en mayor proporción en una carga que contiene residuos atmosféricos. El azufre es determinado por espectroscopia de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva por el método ASTM D-4294-02. El azufre no tiene impacto en el comportamiento de la unidad, pero si en la calidad de productos, ya que el azufre es convertido en H₂S y se distribuye en los gases, gasolina, aceites cíclicos y coque; el cual al ser quemado produce emisiones de SO_x dichas emisiones a la atmósfera al combinarse con vapor de agua produce la lluvia acida y por ende un efecto corrosivo en las superficies; además los SO_x son venenos de los metales nobles de los convertidores catalíticos de los autos. Para reducir el contenido de azufre en las cargas, estas se someten a un previo hidrotratamiento, para remover compuestos azufrados.

Contenido de metales

La presencia de metales contaminantes en la cargas de alimentación a las unidades FCC, tiene efectos adversos en el catalizador, propiciando envenenamiento, desactivación, reacciones secundarias indeseables, mayores tasas de reposición de catalizador, conversiones bajas y por lo tanto esto afecta la rentabilidad de las unidades FCC. Los metales provienen de compuestos organometálicos denominados porfirinas y naftenatos presentes en el crudo (crudos más pesados tienen mayor contenido de metales) o hay metales que se adicionan en el tratamiento del crudo, por ejemplo el sodio se adiciona en los procesos de tratamiento de crudos antes de la destilación primaria.

Níquel

El níquel se deposita en la matriz del catalizador, promoviendo reacciones de deshidrogenación en su estado metálico Ni⁰, desestabilizando las olefinas, produciendo hidrógeno y mayores cantidades de coque. Esto afecta elevando las temperaturas del regenerador y afecta severamente el rendimiento de gasolina y mayor producción de gas seco (C₁, C₂, C₂=, H₂).

Vanadio

Este metal también promueve reacciones de deshidrogenación pero solo en un 20% comparado con el 60% que promueve el níquel. Su principal contribución a la desactivación de los catalizadores FCC es en el regenerador, que al operar a temperaturas alrededor de 690°C (temperatura promedio de operación), forma pentóxido de vanadio V₂O₅, el cual al entrar en contacto con el vapor de agua se convierte a ácido vanádico (H₃VO₄) y este último es capaz de colapsar la estructura tridimensional de la zeolita del catalizador.

Sodio

En general todos los metales alcalinos, pero principalmente el sodio, neutralizan los sitios ácidos del catalizador debido a su carácter básico, desactivándolo permanentemente, además de destruir la zeolita, sobre todo en presencia de vanadio. El contenido de metales en la carga se puede determinar por espectroscopia de absorción atómica, emisión de plasma o Fluorescencia de Rayos X.

En la tabla 1.5. Se muestran las principales características debe tener un gasóleo que va a ser procesado en una unidad FCC para producir mayor rendimiento de productos de alto valor agregado como la gasolina.

Tabla 1.5. Características de una carga para producir máxima gasolina.

°API	Un valor por arriba de 25, indica carga ligera
TIE, °C/TFE, °C	Bajas temperaturas de ebullición, son indicio de que la carga es ligera y contiene fracciones más fáciles de desintegrar
Punto de anilina	Un mayor punto de anilina indica menor contenido de fracción no desintegrable
Factor K(UOP)	Aunque este parámetro no es un buen indicativo de la aromaticidad de la carga, debido a que no son muy apreciables los cambios en este parámetro, se buscan valores superiores a 12. Lo que refleja carga más desintegrable.
Carbón Conradson, % peso	Se busca que el valor de este parámetro sea bajo, pero en ocasiones valores bajos de carbón, provocan un déficit de energía en la unidad. Por lo que valores entre 0.1 % y 0.5% proporcionan el coque necesario para suministra energía.
Contenido de parafinas	De este tipo de moléculas es donde proviene la mayor producción de gasolina, la cual es el producto mayor de interés de la refinería. Por lo que una carga rica en parafinas producirá volúmenes mayores de gasolina
Contenido de aromáticos	Estos tipos de moléculas son de difícil de desintegración, por lo que se busca procesar cargas con menor contenido de aromáticos.
Contenido de metales	El contenido de metales especialmente níquel y vanadio, se busca que sean los más bajos posibles, valores inferiores de 1 ppm. Debido a sus efectos negativos en la operación de la unidad y en los rendimientos de productos.
Contenido de nitrógeno básico	Se buscan valores de menos de 200 ppm para reducir la desactivación del catalizador, provocado por este tipo de moléculas.
Contenido de azufre	Se requieren valores de menos de 600ppm masa en la carga, para obtener gasolinas de bajo azufre.

2. Catalizadores y aditivos de FCC

La introducción de las zeolitas como catalizadores comerciales de desintegración catalítica de gasóleos en la década de 1960, fue uno de los avances más significativos en la historia de la desintegración catalítica. Los catalizadores de zeolita proporcionan mayores beneficios con baja inversión. En pocas palabras la zeolita ha sido y seguirá siendo el mejor negocio para la refinación. Las mejoras tecnológicas de los catalizadores continúan, lo que permite a las refinerías satisfacer las demandas de su mercado con inversión mínima de capital.

Comparado con el catalizador amorfo de sílica-alumina, el catalizador de zeolita es más activo y selectivo. La alta actividad y la buena selectividad llevan a mayor producción de productos rentables y a capacidad de desintegración adicional. Para aprovechar las mejores ventajas de la zeolita, las refinerías han modificado las unidades más viejas para poder desintegrar, día con día, cargas más pesadas.

2.1. Componentes del catalizador

El catalizador de FCC está formado por polvos finos con tamaño promedio de partícula de 75 μm . El catalizador de desintegración catalítica moderno está formado mayormente por cuatro componentes.

1. Zeolita
2. Matriz
3. Relleno
4. Aglutinante.

Zeolita

La zeolita, particularmente de tipo faujasita, es el ingrediente clave del catalizador de FCC. Esta proporciona la selectividad a productos y la mayoría de la actividad catalítica. El rendimiento del catalizador depende ampliamente de la naturaleza y la calidad de la zeolita. Comprender la estructura de la zeolita, el tipo, los mecanismos de desintegración y las propiedades es esencial en la elección del catalizador que produzca los rendimientos deseados.

Estructura de la zeolita

La zeolita es algunas veces conocida como tamiz molecular, por su estructura de malla bien definida. Su construcción básica es de tetraedros de sílica y alumina (Pirámides). Cada tetraedro (Figura 2.1) consiste en un átomo de sílice o alumina en el centro del tetraedro, con cuatro átomos de oxígeno en las cuatro esquinas. Las mallas de zeolita son una red de poros muy pequeños. El diámetro de poro está alrededor de los 8 Å. Estas pequeñas entradas exhiben un área superficial de aproximadamente de 600 m^2/g , no admiten moléculas de hidrocarburo que tienen diámetro molecular mayor a 8 Å -10 Å. La zeolita que se utiliza en las formulaciones de catalizadores FCC

puede ser del tipo USY (Ultra estable), REY (Intercambiada con tierras raras), REUSY (Ultra estable e intercambiada con tierras raras).

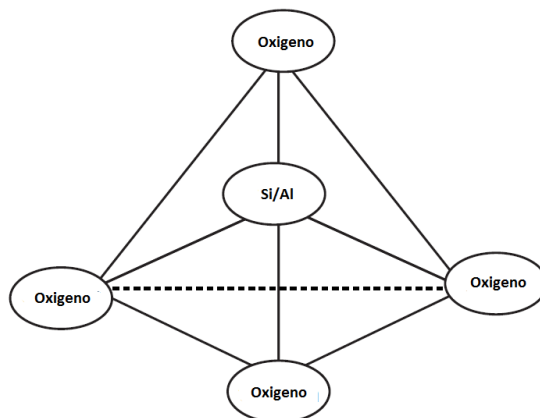


Figura 2.1. Estructura de la zeolita. Sílice – Alúmina/ Tetraedro de oxígeno.

Química de la zeolita

Tal y como se ha dicho, la estructura típica de la zeolita consiste en átomos de sílice y aluminio que forman un tetraedro con cuatro átomos de oxígeno. La sílice tiene cuatro estados de oxidación +, por lo tanto el tetraedro contenido en el sílice es neutral en carga. El aluminio tiene un estado de oxidación (III). Esto indica que cada tetraedro contiene aluminio con una carga neta de -1, el cual debe ser balanceado por un ion positivo. Soluciones que contienen hidróxido de sodio son comúnmente usadas para sintetizar la zeolita. El sodio sirve como un ion positivo para balancear la carga negativa del tetraedro de aluminio. Esta zeolita es conocida como NaY. La zeolita NaY no es hidrotérmicamente estable debido a su alto contenido de sodio. Una vez que la zeolita está seca, amoníaco es vaporizado. Los sitios ácidos son resultado de enlaces del tipo Brönsted y Lewis. Los sitios ácidos de Brönsted pueden ser adicionalmente cambiados por tierras raras como cerio y lantano para mejorar la actividad. La actividad de la zeolita proviene de estos sitios ácidos.

Tipos de zeolita

Las zeolitas empleadas en la manufactura del catalizador de FCC son versiones sintéticas de las zeolitas naturales llamadas faujasitas. Existen alrededor de 40 zeolitas naturales conocidas y más de 150 zeolitas que han sido sintetizadas. De este número, solo algunas tienen aplicaciones industriales. En la tabla 2.1 se muestran las propiedades de las principales zeolitas sintéticas. Las zeolitas con aplicaciones en el proceso FCC son tipo X, tipo Y y ZSM-5. La zeolita X tiene baja relación de sílica- alúmina que la zeolita Y. La zeolita X también tiene baja estabilidad térmica e hidrotérmica que la zeolita Y. Algunos de los catalizadores anteriores contenían zeolita X, sin embargo la mayoría de los catalizadores hoy en día contienen zeolita tipo Y (Figura 2.2). Mientras la zeolita ZSM-5 incrementa el rendimiento de las olefinas y el octano.

Tabla 2.1. Propiedades de las principales zeolitas sintéticas.

Tipo de zeolita	Dimensiones del tamaño de poro (Å)	Relación Sílica/Alúmina	Aplicaciones
Zeolita A	4.1	2-5	Fabricación de detergente
Faujasita	7.4	3-6	FCC, Hidrocraqueo
ZSM-5	5.2x5.8	30-200	Isomerización de xilenos, alquilación de benceno, FCC, catalizador para desparafinado, conversión de metanol
Modernite	6.7x7.0	10-12	Hidro-Isomerización y desparafinado

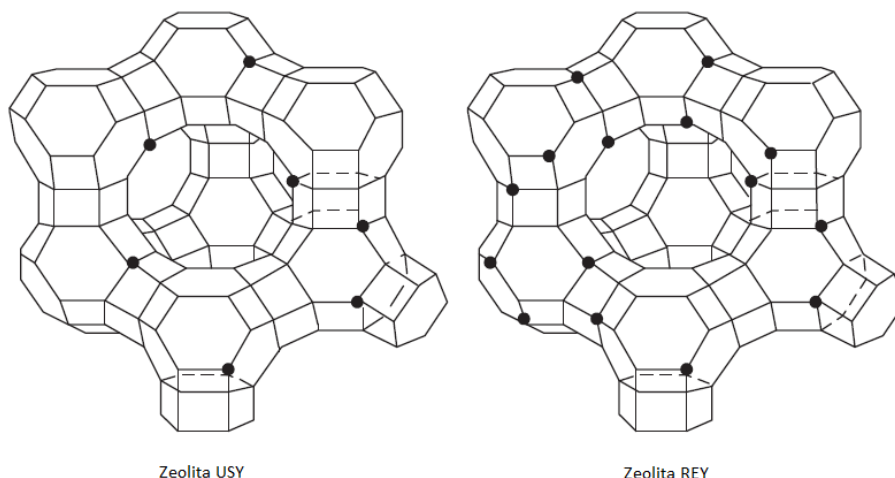


Figura 2.2. Geometría de zeolitas USY y REY.

Matriz

El término matriz puede tener varios significados. Para algunos el término matriz se refiere a componentes del catalizador distintos a la zeolita. Para otros la matriz es un componente más del catalizador con actividad catalítica. Sin embargo para algunos, la matriz se refiere al aglutinante del catalizador. La alúmina es la fuente de una matriz activa. Algunas matrices usadas en el proceso FCC son amorfas. Sin embargo, algunos proveedores de catalizadores incorporan una forma de alúmina que también tiene una estructura cristalina. Una matriz activa contribuye significativamente a un rendimiento mayor en el catalizador de FCC. Los poros de la zeolita no son adecuados para la desintegración de moléculas grandes que tienen generalmente un punto final de ebullición de 482° C; son demasiado pequeños para permitir la difusión de las moléculas

grandes de desintegración. Una matriz efectiva debe tener una estructura porosa para permitir la difusión de los hidrocarburos fuera y dentro del catalizador.

Una matriz activa proporciona los sitios de desintegración primarios. Los sitios ácidos situados en la matriz de catalizador no son tan selectivos como los sitios de zeolita pero son capaces de romper las moléculas más grandes que se ven obstaculizados para entrar en los pequeños poros de la zeolita. La matriz comienza a el rompimiento las moléculas pesadas, posteriormente continua la desintegración en los sitios internos de la zeolita. El resultado es una interacción sinérgica entre la matriz y la zeolita, en la que la actividad alcanzada por sus efectos combinados puede ser mayor que la suma de sus efectos individuales. Una matriz activa puede capturar vanadio y nitrógeno básico. La alimentación de la unidad FCC debido a su alto punto de ebullición contiene venenos como son el vanadio y el nitrógeno que desactivan la zeolita.

Relleno y aglutinante

El relleno es una arcilla incorporada dentro del catalizador para diluir su actividad. El caolín ($\text{Al}_2(\text{OH})_2$, Si_2O_5) es la arcilla más usada en los catalizadores FCC. La fabricación de catalizadores FCC utilizan el caolín como esqueleto para crear la zeolita *in-situ*.

El aglutinante sirve como un pegamento para adherir a la zeolita, con el relleno, puede o no exhibir actividad catalítica. Las funciones del relleno y del aglutinante son proveer integridad física (densidad, resistencia, distribución de tamaño de partícula (PSD)), medios de transferencia de calor y soportar condiciones de fluidización.

En resumen la zeolita afecta la selectividad, actividad y producción de la unidad FCC. Una matriz activa puede mejorar la desintegración de compuestos más pesados y resistir ataques de vanadio y nitrógeno. Pero una matriz con un poro pequeño puede suprimir el agotamiento del catalizador gastado y aumentar el rendimiento de hidrogeno en presencia de níquel. El aglutinante y la arcilla proporcionan integridad física y resistencia mecánica.

2.2. Propiedades del catalizador

Distribución de tamaño de partícula

La distribución de tamaño de partícula (PSD) es un indicador de las propiedades de fluidización en el catalizador. En general la fluidización mejora a medida que la fracción de las partículas aumenta de 0 μm -40 μm ; sin embargo un alto porcentaje de partículas con tamaño 0 μm -40 μm resultaran en grandes pérdidas de catalizador

Las características de la fluidización en el proceso FCC dependen del mecanismo mecánico de la unidad. Para los tamaños de partícula <40 μm la circulación del catalizador está directamente en función de la eficiencia de los ciclones. En unidades con una buena circulación es preferible minimizar la fracción de partícula de <40 μm . Esto debido a que después de pocos ciclos la mayoría de las partículas de 0 μm -40 μm escapan de la unidad por la vía de los ciclones. El

control del PSD en la fabricación del catalizador es a través de un ciclo de secado vía aspersión; el aspersor debe secar correctamente el catalizador para obtener buen tamaño de partícula.

Área superficial específica (m^2/g)

El área superficial específica que es reportada en la literatura es la combinación del área superficial de la zeolita y la matriz. En la fabricación de la zeolita, la medición del área superficial de la zeolita es uno de los procedimientos usados para los licenciadores de catalizadores para el control de la calidad. El área superficial es comúnmente determinada por la cantidad de nitrógeno absorbido en el catalizador. Existen diferentes métodos para determinar el área superficial, y los valores reportados en la literatura pueden ser diferentes dependiendo del licenciador. El área superficial se relaciona directamente con la actividad del catalizador fresco. En ocasiones los licenciadores también pueden publicar información relacionada con el área superficial de la zeolita. Este dato es útil para reconocer el contenido de zeolita en el catalizador.

Sodio (Na, % peso)

El sodio juega un papel intrínseco en la fabricación del catalizador de FCC. Los principales efectos negativos que tiene el sodio sobre el catalizador son la desactivación de la zeolita y la reducción en el octanaje de las gasolinas. Por lo que es necesario buscar alternativas para reducir al mínimo el contenido de sodio en el catalizador fresco. El sodio que contiene el catalizador, más el sodio presente en la carga se encuentra presentes como Na_2O .

Tierras raras

Tierras raras es un nombre genérico que reciben 14 elementos metálicos de la serie de lantánidos. Estos elementos tienen propiedades químicas similares y son usualmente suministrados como mezclas de óxidos extraídas de bastnasita o monasita. Las tierras raras mejoran la actividad y la estabilidad hidrotermica del catalizador. Los catalizadores pueden tener un amplio nivel de tierras raras, dependiendo de los objetivos de cada refinería. Cabe mencionar que la adición de tierras raras (Re_2O_3) por intercambios iónicos proporciona estabilidad a la zeolita, es decir, lantano o cerio se intercambian por el sodio, el cual proviene del NaOH utilizado para la síntesis de la zeolita, dando como resultado mayor selectividad a gasolina.

Metales (Ni, V, Fe, Cu)

Estos metales provienen de las fracciones pesadas de la carga y son depositados en la superficie del catalizador, provocando reacciones de deshidrogenación como en el caso del níquel y por ende una mayor producción de coque e hidrogeno, o como el vanadio, que destruye la zeolita, provocando bajos niveles de conversión, el vanadio presente como porfirinas o naftenatos se transforma en Va_2O_5 . En el regenerador y posteriormente con el vapor de agua se forma ácido vanádico H_3VO_4 , el cual provoca el colapso de la zeolita y por consiguiente una desaluminación.

Carbón

El contenido de carbón en la carga (carbón Consradson), es un tipo de coque residual. Dicho coque bloquea los poros del catalizador, provocándole al catalizador una desactivación temporal. El contenido de coque impacta en las temperaturas del regenerador, si una carga produce mucho coque, la temperatura del regenerador se verá incrementada, el catalizador puede sufrir un colapso de zeolita por la temperatura tanto en efectos térmicos como hidrotérmicos.

Cabe mencionar que en la unidad FCC circulan tanto catalizador fresco como catalizador de equilibrio, este último es un catalizador que ha permanecido varios/muchos ciclos dentro del convertidor, en si es una mezcla de partículas viejas y jóvenes que contiene mayores cantidades de metales de carbón, y por tanto exhibe una menor actividad que el catalizador fresco.

2.3. Aditivos para catalizador y carga

Algunas unidades FCC utilizan componentes como son los aditivos para incrementar la productividad de la planta. Algunos beneficios de estos aditivos (tanto carga como catalizador) son para mejorar el rendimiento y reducir parte de los contaminantes emitidos por el regenerador. El correcto diseño de un sistema catalizador-aditivo permite a las refinerías optimizar el rendimiento de la unidad y, en algunos casos, llevarla a los cumplimientos ambientales requeridos.

Promotor de combustión de CO

La mayoría de las unidades de FCC usan un promotor de CO para mejorar la combustión de CO a CO₂ en el regenerador. El promotor de CO se añade para acelerar la combustión de CO en la fase densa del regenerador y minimizar los incrementos de temperatura altos que se producen como resultado de la postcombustión en la fase diluida y a través de los ciclones. El promotor de CO promueve la quema uniforme de coque, particularmente si hay una distribución desigual de catalizador gastado dentro del regenerador en contacto con el aire de combustión.

Regeneradores que operan en modo de combustión total o parcial a menudo pueden obtener los beneficios de un promotor de CO. Actualmente, el promotor de CO más eficaz que se utiliza platino como ingrediente activo. El platino, en el intervalo de concentración de 300 ppm a 800 ppm, típicamente se dispersa sobre un soporte. Desafortunadamente, los promotores de CO a base de platino a veces aumentan la concentración de NO_x en el gas de combustión del regenerador. Por esta razón, en el marco de un decreto de consentimiento, muchas refinerías utilizan promotores de CO sin platino.

La cantidad y la frecuencia de adiciones de adición varían dependiendo de una unidad a otra. En algunas refinerías se agrega promotor de CO dos o tres veces por día, generalmente a una velocidad de 1.36 kg a 2.27 kg de promotor de CO por tonelada de catalizador fresco. En otras unidades el promotor de CO solo se añade solo si la temperatura de la fase diluida del regenerador excede el límite establecido. La adición de un promotor de CO aumenta a menudo la cantidad de oxígeno en el gas de combustión y por lo tanto permite un aumento en la velocidad de

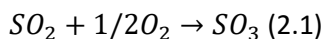
alimentación y/o conversión. Durante el arranque de una planta FCC, antes de la inyección de la carga de alimentación se utiliza el promotor de CO para mejorar la estabilidad de operación de la regeneración del catalizador. Sin embargo no todas las unidades FCC pueden justificar una operación como esta. Por ejemplo, en unidades que operan a niveles de oxígeno bajos y en un modo de combustión parcial, un sistema como este podría aumentar el coque en el catalizador regenerado (CRC). Esto se debe a que la reacción de combustión de CO compite con la reacción de combustión del carbono por el oxígeno disponible. En el modo de combustión completa de la regeneración de catalizador, la combustión de CO a CO_2 aumenta las emisiones de NO_x . Esto debido en gran parte a la oxidación de productos intermedios tales como el amoníaco y gases de cianuro en óxidos de nitrógeno. Para regeneradores que operan en combustión parcial, el uso de un promotor de CO a base de platino puede no tener ningún impacto en la producción de NO_x y en algunos casos realmente podrían reducir las emisiones de NO_x en la caldera de CO.

Aditivos de SOx

El coque que se encuentra en el catalizador gastado y que entra al regenerador contiene compuestos de azufre, en el regenerador el azufre se convierte a SO_2 y SO_3 ; esta mezcla es comúnmente conocida como SO_x . En la mayoría de los regeneradores de FCC más del 95% de SO_x es SO_2 , siendo resto el SO_3 . Los SO_x dejan el regenerador como gases de combustión y eventualmente descargadas a la atmosfera. Existen varios factores que afectan la concentración de SO_x en el regenerador. Entre ellos se encuentra el rendimiento a coque, el contenido de azufre en la carga, las condiciones de operación del regenerador y la formulación del catalizador de FCC.

Existen varios métodos para abatir las emisiones de SO_x . Uno es el lavado de gases de combustión, la desulfuración de la carga de alimentación y el aditivo de SO_x . El uso de un aditivo de SO_x es a menudo la medida más rentable, bajo el enfoque de las refinerías. El aditivo de SO_x es un polvo microesférico que es agregado directamente en el regenerador. Este contiene tres ingredientes clave que son óxido de magnesio, óxido de cerio y óxido de vanadio. Los óxidos de cerio y de vanadio en un menor grado promueven la conversión de SO_2 a SO_3 en el regenerador. El óxido de magnesio es químicamente eficiente con el SO_3 en el regenerador. Esta especie de sulfatos se genera con el catalizador circulante del riser donde este se reduce por hidrógeno o agua para generar H_2S y óxido de metal. El óxido de vanadio ayuda a esta reacción. La tabla 2.2 muestra el mecanismo de reducción de SO_2 . Las unidades FCC que utilizan este tipo de aditivos pueden obtener grandes niveles de reducción de SO_2 . Sin embargo la máxima cantidad es regularmente <12% de la tasa de adición de catalizador fresco. Al analizar las propiedades del catalizador circulante, se debe de reconocer que una porción del vanadio y del magnesio no provienen de las cargas de FCC, y también algunas concentraciones de tierras raras se derivan del serio en el aditivo. Para lograr gran eficiencia en el aditivo de SO_x es importante que:

- Exista exceso de oxígeno disponible para promover la reacción de SO_2 a SO_3
- Exista buena distribución de aire y catalizador dentro del regenerador
- Exista una concentración suficiente de óxidos de vanadio, cerio y magnesio en el aditivo
- La temperatura del regenerador debe ser baja; baja temperatura favorece



- El agente de captura debe ser físicamente compatible con el catalizador de FCC y fácil de regenerar en el riser y el agotador
- La operación del agotador debe ser lo más eficiente posible. La eficiencia del agotador es muy importante para permitir la liberación de sulfatos y la formación de H_2S .

Desde que la mayoría de los regeneradores operan en combustión completa usualmente tienen de 1% a 3% de contenido en exceso de oxígeno, la captura eficiente del aditivo de SO_x es generalmente alta en combustión completa que en comparación de las unidades que trabajan en combustión parcial.

Tabla 2.2. Mecanismo de reacción de la reducción de SO_2 .

A	Regenerador		
	Azufre en coque (S)+ O_2	\rightarrow	$SO_2 + SO_3$
	$SO_2 + 1/2 O_2$	\rightarrow	SO_3
	$MgO + SO_3$	\rightarrow	$MgSO_4$
B	Riser y agotador		
	$MgSO_4 + 4H_2$	\rightarrow	$MgS + 4H_2O$
	$MgSO_4 + 4H_2$	\rightarrow	$MgO + H_2S + 3H_2O$
	$MgSO_4 + H_2O$	\rightarrow	$MgO + H_2O$

Aditivo de NO_x

Los óxidos de nitrógeno incluyen óxido nítrico (NO), dióxido de nitrógeno (NO_2) y óxido nitroso (N_2O). La concentración total de nitrógeno es usualmente referida como NO_x . Como parte de las reacciones de desintegración en el riser es alrededor del 55% del nitrógeno alimentado por la carga de alimentación se almacena en el catalizador gastado. En una unidad típica de regeneración de combustión completa, la combustión del coque convierte alrededor del 7% del nitrógeno orgánico de entrada a NO_x (principalmente NO). El NO resultante en el gas de combustión del regenerador es alrededor del 15% peso de nitrógeno en el coque. En los regeneradores de combustión parcial, los NO_x en el gas de combustión del regenerador son casi inexistentes (<15ppm). Sin embargo precursores de NO_x como son el NH_3 y el HCN están presentes.

Los aditivos comerciales para la reducción de NO_x son diseñados especialmente para regeneradores que trabajan a combustión completa. Algunos de estos aditivos emplean cobre, zinc y/o tierras raras para reducir la concentración de los NO_x en el regenerador. Los aditivos basados en cobre incrementan el rendimiento en hidrogeno.

Aditivo de ZSM-5(Aditivo de octano)

El catalizador ZSM-5 cuenta con una estructura de poro diferente a la zeolita tipo Y. El poro de la zeolita ZSM-5 es más pequeña que la de la zeolita Y (5.1 – 5.6 Å contra 8-9 Å). Además la disposición del poro de la zeolita ZSM-5 es diferente que la del tipo Y. Como se muestra en la Figura 2.3. La forma selectiva de la zeolita ZSM-5 permite preferentemente la desintegración de largas cadenas, parafinas con bajo nivel de octano, así también como algunas parafinas en la fracción de gasolinas. El aditivo de la zeolita ZSM-5 es agregado en la unidad para impulsar el octanaje de la gasolina y para incrementar el rendimiento de olefinas ligeras. La ZSM-5 logra esto mediante la mejora de los componentes de bajo octanaje en el intervalo de ebullición de la gasolina (C_7 - C_{10}) en olefinas ligeras (C_3 , C_4 , C_5), así como la isomerización de olefinas lineales con bajo octanaje a olefinas ramificadas de alto octanaje. La ZSM-5 inhibe la hidrogenación de las parafinas por la desintegración de olefinas mayores de C_7 . El contenido aromático en las gasolinas también puede incrementarse mediante el uso de los aditivos para la ZSM-5.

La eficacia del catalizador ZSM-5 depende de algunas variables. Las unidades que procesan cargas con altos contenidos de parafinas y que tienen bajos contenidos de octano pueden generar grandes beneficios con el uso de esta zeolita. Teniendo en cuenta que no tendrán efecto significativo en las unidades que utilicen cargas con alto contenido de naftas a niveles altos de conversión. Cuando se utiliza la zeolita ZSM-5 existe un desequilibrio entre los rendimientos a gasolina y a LPG. Por cada valor de octanaje que se incrementa en las gasolinas, de 1% a 1.5% volumen de gasolina se reduce y también permite el incremento del LPG. Esto nuevamente depende de la calidad de la carga, los parámetros de operación.

La decisión de usar el aditivo para ZSM-5 depende de los objetivos y las restricciones de la unidad. Las concentraciones del aditivo de la zeolita ZSM-5 deben ser >1% en peso del catalizador utilizado para ver cambios notables en el número de octano. Para obtener un incremento en el RON se requieren de 2% a 5% del aditivo de ZSM-5 por catalizador usado. El uso del aditivo del catalizador brinda a la refinería flexibilidad para incrementar el número de octano en las gasolinas y olefinas ligeras. Con la entrada de las gasolinas reformuladas, la zeolita ZSM-5 puede jugar un papel importante en la producción de isobutileno, usado como carga de alimentación en las plantas de metil-terbutil-eter (MTBE).

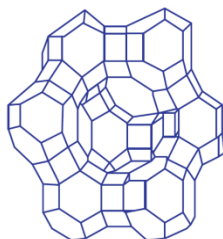


Figura 2.3. Zeolita Faujasita. 7- 8 Å. Malla abierta.

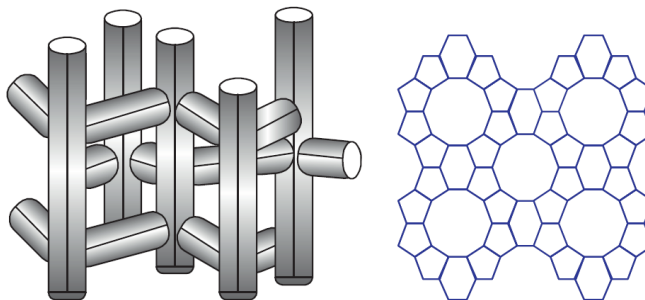


Figura 2.4. Zeolita ZMS-5. 5.1-5.6 Å. Canal abierto. Vista lateral y vista superior del canal.

Pasivadores de metales

Los metales como níquel, vanadio, hierro, y sodio son componentes metálicos usualmente presentes en las cargas de FCC. Estos metales se depositan en el catalizador y juntos envenenan los sitios activos del catalizador. Algunas de las opciones disponibles para las refinerías para reducir el efecto de los metales sobre la actividad del catalizador son:

- Incrementar la tasa de adición catalizador fresco
- Utilizar catalizador de equilibrio en la reposición
- Emplear pasivadores de metales
- Utilizar trampa de metales dentro de la unidad FCC
- Utilizar tecnología desmetalizadora para remover los metales del catalizador.

En los últimos años, varios métodos han sido patentados para la pasivación química de níquel y vanadio. Algunos de los compuestos a base de estaño han tenido un éxito comercial limitado en la pasivación de vanadio. Aunque el estaño ha sido utilizado por algunas refinerías, no es aceptado como el antimonio. En el caso de níquel, compuestos basados en antimonio han sido más eficaces en la reducción de los efectos perjudiciales del envenenamiento por níquel. Cabe señalar que, aunque existen tecnologías basadas en antimonio, es el método más eficaz de reducir los efectos nocivos de níquel, el antimonio es volátil y puede considerarse peligrosos. En este caso, un pasivante a base de bismuto puede ser una mejor elección.

Antimonio

La introducción del antimonio como pasivante fue introducido por Phillips Petroleum en 1976 para pasivar compuestos de níquel en unidades FCC. El antimonio es alimentado con ayuda de un fluido tal como es el aceite cíclico pesado. Si hay precalentadores de alimentación en la unidad, antimonio debe inyectarse con la corriente del precalentador para evitar la descomposición térmica de la solución de antimonio en los tubos del calentador.

Los efectos de la pasivación por antimonio son casi inmediatos. Mediante la formación de una aleación con níquel, las reacciones de deshidrogenación que son causadas por el níquel son a menudo reducidas un 40%-60%. Esto se evidencia por una fuerte disminución de gas seco y el rendimiento de hidrógeno.

La pasivación de níquel puede ser económicamente atractiva cuando el contenido de níquel del catalizador de equilibrio tiene un contenido de níquel >500 ppm. La solución de antimonio debe ser agregada en proporción de la cantidad de níquel presente en la carga de alimentación. La dosificación óptima normal que corresponde en relación antimonio hacia el níquel es de 0.3 – 0.5 del catalizador de equilibrio. La eficiencia de la retención de antimonio sobre el catalizador está en el intervalo de 75% a 85% sin la recirculación del aceite cíclico pesado en el riser.

Aditivo de desintegración de fondos

En situaciones en la que los objetivos es maximizar la cantidad de aceite cíclico ligero sin producir demasiado aceite cíclico pesado, es una opción determinar si para esta práctica conviene la utilización de un aditivo en el catalizador para el aumento en el volumen de los fondos. Estos aditivos utilizan un catalizador con una concentración alta de alúmina que pueden desintegrar selectivamente grandes moléculas de la carga de alimentación.

2.4. Desactivación del catalizador

Los catalizadores utilizados en el proceso de la desintegración catalítica, están expuestos al fenómeno de la desactivación. Esta desactivación puede ocurrir en dos formas: física, presentándose principalmente con el sintetizado, la oclusión y la atracción; o bien la desactivación química, que puede clasificarse en dos tipos; reversible e irreversible.

Desactivación reversible

Este tipo de desactivación se presenta cuando el catalizador fresco entra al riser y el coque que se produce durante las reacciones, se deposita sobre él. Sin embargo, el coque es quemado en el regenerador, devolviendo la actividad al sólido. Aunque la cantidad de coque removido del catalizador es suficiente para que sea enviado al riser y nuevamente se lleven a cabo las reacciones de desintegración, existe una parte que se preserva en el sólido, dando origen a un catalizador de equilibrio. El catalizador de equilibrio puede tener hasta 5 veces menos área superficial que el catalizador fresco, conteniendo el porcentaje de coque que no pudo ser removido completamente durante la regeneración. Este coque residual reduce el área superficial del catalizador, disminuyendo su actividad.

Desactivación irreversible

Otra forma de desactivación se presenta cuando los metales presentes en el gasóleo, como níquel y vanadio, atacan al catalizador, destruyendo la estructura de la zeolita. Por otro lado, también puede presentarse una desactivación por la exposición del sólido al vapor y la temperatura. Esto es probablemente el resultado del cierre de los poros del catalizador, lo cual resulta en una

reducción en el área superficial efectiva. La actividad catalítica es una medida de la capacidad de trabajo o función de un catalizador de desintegración fluida. Es uno de los factores más importantes para determinar la operación óptima de un reactor de FCC y obtener los mejores rendimientos de los productos valiosos.

Uno de los estudios más importantes es el de Voorhies, quien fue uno de los primeros investigadores en determinar los aspectos importantes de la desactivación. Voorhies es quien determinó que la formación de carbón en la desintegración catalítica depende del tipo de catalizador, de la alimentación y de las condiciones de operación, existiendo una uniformidad intrínseca en la ruta de los depósitos carbonaceos sobre el catalizador, que se incrementa con el tiempo.

$$C_c = A. \theta^n \quad (2.2)$$

Finalmente se presenta una expresión que relaciona el porcentaje de carbón formado sobre el catalizador, como una función logarítmica de tiempo transcurrido. Este tipo de expresión es útil para un cierto tipo de catalizador, de alimentación y una cierta temperatura.

El coque es un producto cuyas propiedades dependen del tipo de catalizador usado, condiciones de operación, carga y condiciones de agotamiento. En el proceso de desintegración catalítica existen cuatro principales fuentes de coque, las cuales presentan la distribución promedio como se muestra en la tabla 2.3.

Tabla 2.3. Distribución típica de las fuentes de coque.

Tipo de coque	% peso total de coque
Catalítico	45
Contaminante	30
Catalizador/aceite	20
Conradson	5

Coque catalítico. Proviene de las reacciones de desintegración catalizadas por ácidos. Es dependiente el tiempo de residencia y directamente proporcional a la relación catalizador/aceite en el reactor.

Coque contaminante. Se deriva de la acción deshidrogenante de metales contaminantes presentes en la carga tales como el níquel y el vanadio, que previamente se depositaron en el catalizador.

Coque catalizador/aceite. Es una medida de los hidrocarburos que no se agotaron por vapor y quedaron adsorbidos en la superficie del catalizador, y se queman en el regenerador.

Coque Conradson. Proviene de la tendencia a la formación de coque de las cargas y se correlaciona directamente con contenido de nitrógeno básico, peso molecular y residuos de carbón Conradson.

La mayoría de los catalizadores pierden su actividad durante la operación normal de las unidades de proceso. En general, las técnicas empleadas para mantener la actividad de dichos catalizadores resultan exitosas, logrando mantenerlos en operación durante varios meses o inclusive años antes de reemplazarlos. Durante la operación normal de una unidad industrial de FCC existen pérdidas de catalizador del orden de 2 a 4 toneladas por día, para plantas que operan con 200 toneladas de inventario de catalizador circulante.

Estas pérdidas se deben principalmente al arrastre de las partículas finas con los gases de desintegración o con los gases de combustión, debidas a un pobre agotamiento de catalizador o a una operación ineficiente de los ciclones. Adicionalmente, el catalizador pierde su actividad con el paso del tiempo. Por tales motivos, se requiere adicionar continuamente catalizador fresco, el cual tiene mayor actividad que el catalizador circulante en la unidad FCC, con el fin de mantener un nivel constante de actividad catalítica.

Tabla 2.4. Composición de un catalizador fresco para FCC.

Microactividad %peso	80
Área superficial específica BET, m ² /g	
Total	312
Matriz	78
Zeolita	234
Composición química	
Fierro, ppm	2500
Al ₂ O ₃ % peso	42.5
Níquel, ppm	0
Vanadio, ppm	0
Sodio, ppm	2100
Tierras raras, % peso	2.2
Contenido de zeolita, % peso	25

3. Química de las reacciones del proceso FCC

Una compleja serie de reacciones se llevan a cabo cuando las grandes moléculas de gasóleo entran en contacto con el catalizador regenerado (Tabla 3.1). La distribución de los productos depende de muchos factores, incluyendo la naturaleza y de la actividad de los sitios ácidos del catalizador. A pesar de que la mayoría de las reacciones en el proceso FCC es catalítica, también ocurren reacciones térmicas. Estas reacciones son causadas por factores como el mezclado no ideal en el riser y la separación pobre de los productos de desintegración en el reactor.

Tanto en la desintegración térmica como la catalítica de hidrocarburos existe rompimiento de enlace carbón-carbón, y son favorecidas a altas temperaturas debido a su naturaleza endotérmica. Sin embargo las reacciones térmicas y catalíticas siguen diferentes rutas.

Tabla 3.1. Reacciones importante que ocurren en el proceso FCC.

1	Desintegración	
	Parafinas desintegradas a olefinas y pequeñas parafinas	$C_{10}H_{22} \rightarrow C_3H_6 + C_7H_{16}$
	Olefinas desintegradas a pequeñas olefinas	$C_8H_{16} \rightarrow C_5H_{10} + C_3H_6$
	Escision de la cadena lateral de aromáticos	$ArC_6H_{13} \rightarrow ArC_3H_5 + C_3H_8$
	Naftenos(cicloparafinas) desintegración a olefinas y compuestos cíclicos más ligeros	$Ciclo-C_{10}H_{20} \rightarrow C_6H_{12} + C_4H_8$
2	Isomerización	
	Olefinas normales a Iso olefinas	$1-C_6H_{12} \rightarrow trans-2-C_6H_{12}$
	Parafinas normales a Iso parafinas	$n-C_7H_{16} \rightarrow iso-C_7H_{16}$
	Ciclohexano a ciclopentano	$C_6H_{12} \rightarrow -C_5H_9CH_3$
3	Transferencia de Hidrogeno	Nafteno + olefina \rightarrow Aromático + olefina
	Ciclo aromatización	$C_6H_{12} + 3C_5H_{10} \rightarrow C_6H_6 + 3C_5H_{12}$
	Olefinas a parafinas y aromáticos	$4C_6H_{12} \rightarrow 3C_6H_{14} + C_6H_6$
4	Transalquilación/Transferencia de grupo alquilo	$C_6H_4(CH_3)_2 + C_6H_6 \rightarrow 2C_6H_5CH_3$
5	Ciclización de Olefinas a Naftenos	$n-C_8H_{18} \rightarrow C_8H_{16} + H_2$
6	Deshidrogenación	$n-C_8H_{18} \rightarrow C_8H_{16} + H_2$
7	Desalquilación	$Iso-C_3H_7-C_6H_5 \rightarrow C_6H_6 + C_3H_6$
8	Condensación	$Ar-CH=CH_2 + R_1CH=CHR_2 \rightarrow Ar-Ar + 2H_2$

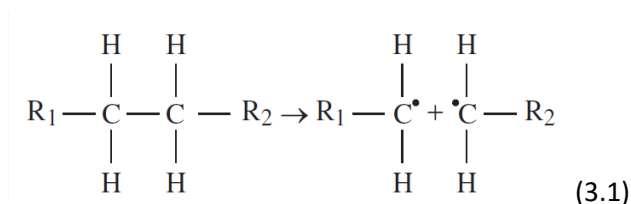
3.1. Desintegración térmica

La desintegración térmica fue el primer proceso utilizado para romper cadenas de alto peso molecular en productos de alto valor agregado. Las refinerías todavía utilizan procesos térmicos, como es la coquización retardada y a reductora de viscosidad para la desintegración de residuos.

La desintegración térmica está en función de la temperatura y el tiempo. Las reacciones ocurren cuando los hidrocarburos en ausencia de catalizador son expuestos a altas temperaturas en intervalos de 425° C a 650° C.

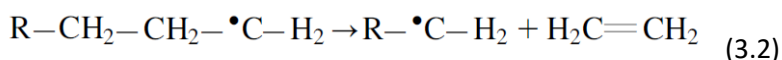
El paso inicial para la química de la desintegración térmica es la formación de radicales libres. Los cuales se forman a partir del rompimiento del enlace C-C. Un radical libre es una molécula que no tiene carga con un electrón no apareado, formado a partir de la ruptura produce dos especies no

cargadas que comparten un par de electrones. La ecuación 3.1 muestra la formación de un radical libre cuando una molécula de parafina es desintegrada térmicamente.

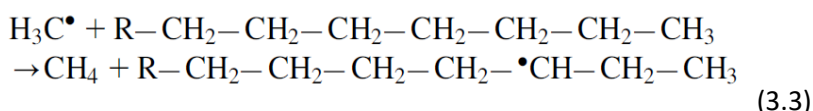


Los radicales libres son extremadamente reactivos con periodo de vida corto. Los radicales libres pueden formar escisión tanto alfa como beta y polimerización (La incisión beta es la división del enlace C-C en los dos enlaces distantes al enlace de carbono cargado positivamente, en la posición beta; la escisión alfa solo existe la división en un enlace).

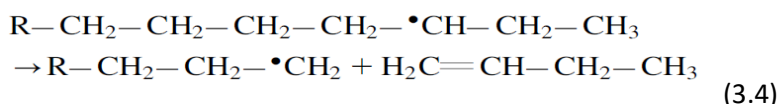
La incisión beta produce una olefina (etileno) y un radical libre primario (ecuación 3.2) el cual tiene dos átomos de carbón menos. El nuevo radical libre primario formado puede someterse nuevamente a una nueva incisión beta y producir más etileno produciendo reacciones en cadena.



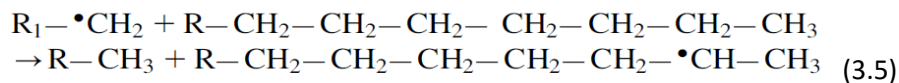
La incisión alfa no es favorecida termodinámicamente pero si llega a ocurrir. La incisión alfa produce un radical metilo, el cual puede extraer un átomo de hidrogeno de una molécula de hidrocarburo neutro. La extracción de hidrogeno produce metano y un radical secundario o terciario (ecuación 3.3).



Este radical puede formar la incisión beta. Produciendo una olefina-alfa y un radical libre primario (ecuación 3.4).



De la misma manera el radical metilo $\text{R}-\bullet\text{CH}_2$ puede extraer un átomo de hidrogeno de otra para parafina para formar un radical libre secundario y una parafina más pequeña (ecuación 3.5).



El radical $R\cdot CH_2$ es más estable que el radical $H_3\cdot C$. Como consecuencia la relación de extracción de hidrógeno del radical $R\cdot CH_2$ es menor que la del radical metilo.

Esta secuencia de reacciones forma productos ricos en C_1 y C_2 , y una buena cantidad de olefinas alfa. Los radicales libres se someten a pequeñas ramificaciones (Isomerización).

Uno de los inconvenientes de la desintegración térmica en el proceso FCC es que un alto porcentaje de las olefinas formadas durante las reacciones intermedias se polimerizan y se condensan directamente a coque.

La distribución de los productos de la desintegración térmica es diferente a la desintegración catalítica, como se muestra en la tabla 3.2. El cambio en la distribución del producto confirma el hecho de que estos dos procesos proceden de diferentes mecanismos.

Tabla 3.2. Comparación de los productos de la desintegración térmica y catalítica.

Tipo de Hidrocarburo	Desintegración Térmica	Desintegración Catalítica
n-Parafinas	C_2 es el mayor producto, con mucho C_1 y C_3 , y olefinas de C_4 a C_{16} ; poca ramificación.	C_3 a C_6 es el mayor producto; hay pocas olefinas arriba de C_4 ; muchas ramificaciones.
Olefinas	Cambios lentos del doble enlace y poca isomerización; la transferencia de H_2 es menor y no selectiva para olefinas terciarias: sólo pequeñas cantidades de aromáticos se forman a partir de alifáticos a 500°C.	Cambios rápidos del doble enlace. Isomerización extensa, la transferencia de H_2 es mayor y selectiva para olefinas terciarias; grandes cantidades de aromáticos se forman a partir de alifáticos.
Naftenos	La rapidez de desintegración es más lenta que la de las parafinas.	Si los grupos estructurales son equivalentes, la rapidez de desintegración es aproximada a la de las parafinas.
Alquilaromáticos	Se desintegran dentro de cadenas laterales	Predomina la desintegración próxima al anillo.

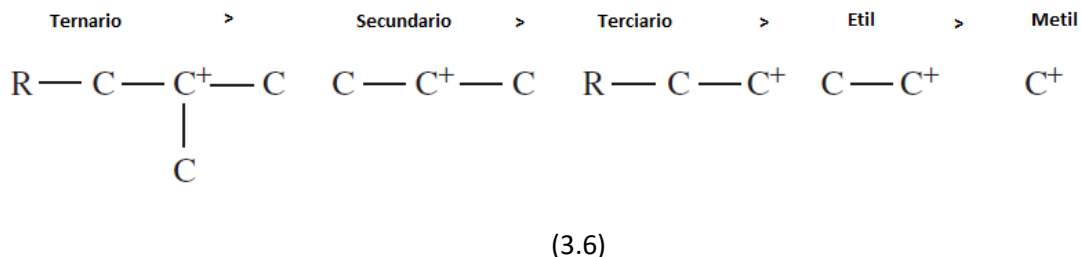
3.2. Desintegración catalítica

El mecanismo de reacción de la desintegración catalítica puede explicarse por medio de la teoría del ion carbenio, además las reacciones de desintegración son acompañadas por la formación de coque sobre el catalizador.

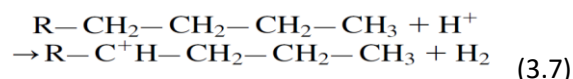
Las reacciones catalíticas pueden ser clasificadas en dos grandes categorías:

- Ruptura de las moléculas de gasóleo
- Re-arreglo secundario y sobre ruptura de productos.

Cuando se pone en contacto el gas con un catalizador sólido, ocurre la formación de los átomos de carbono cargados positivamente llamados carbaniones, los cuales en un futuro pueden subdividirse en iones carbenios y carbonios. La carga de los iones carbonios no es estable y los sitios ácidos del catalizador probablemente no son lo bastante fuertes para formar una gran cantidad de estos iones. La estabilidad de los iones carbenios depende de la naturaleza de los grupos alquílicos adjuntos a la carga positiva. La estabilidad relativa de los iones carbenio es la siguiente según la ecuación 3.6.

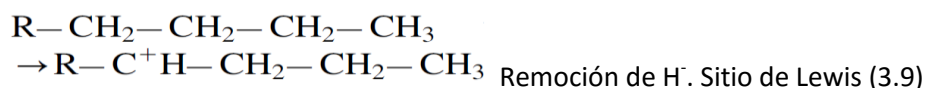
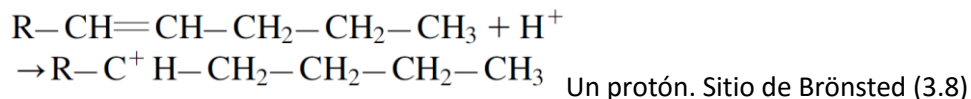


Uno de los beneficios de la desintegración catalítica es que los iones primarios y secundarios tienden a re-arreglarse para formar iones ternarios, el aumento de la estabilidad de los iones terciarios explica el alto grado de ramificación asociada con la desintegración. Una vez formado los iones carbenio pueden generar diferentes tipos de reacciones. Un ion carbonio, CH_5^+ , está formado por la adición de un ion de hidrogeno (H^+) a una molécula parafínica (ecuación 3.7). Esto se logra a través de un ataque directo de un protón desde el sitio ácido de Brönsted. La molécula resultante tendrá una carga positiva con cinco enlaces.



La carga de iones carbonio no es estable, y los sitios ácidos sobre el catalizador no son lo suficientemente fuertes para formar más iones carbonio. Casi toda la química de desintegración es mediante el ion carbenio.

Un ion carbenio, $\text{R}-\text{CH}_2^+$, viene ya sea desde la adición de una carga positiva a una olefina o de la eliminación de un hidrógeno y dos electrones de una parafina (ecuaciones 3.8, 3.9).



Tanto los sitios ácidos de Brönsted como de Lewis sobre el catalizador son los responsables de generar los iones carbenio. El sitio de Brönsted dona un protón a una molécula de olefina, el de Lewis remueve electrones de una molécula de parafina. En las unidades comerciales, las olefinas están en la carga o se producen a través de las reacciones de desintegración térmica.

En un estado inicial, la desintegración involucra una serie de reacciones simultáneas. Algunas de estas reacciones son endotérmicas algunas exotérmicas. Cada reacción exhibe un calor de reacción asociado y el calor total de reacción se refiere a la suma de todas las reacciones. A pesar de que algunas de las reacciones son exotérmicas, la red de reacción es endotérmica.

Mecanismos de reacción de la desintegración catalítica

La naturaleza y la actividad de los sitios ácidos del catalizador influyen en los mecanismos de reacción dentro de la desintegración catalítica. Las tres reacciones dominantes de los iones carbenio son:

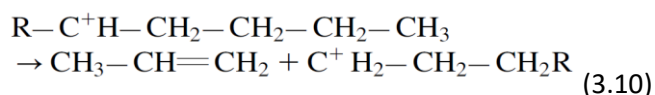
- a) La desintegración de enlace carbono - carbono
- b) Isomerización
- c) Transferencia de hidrogeno.

Reacciones de desintegración

La ruptura, o rompimiento o escisión beta, es una característica clave de la desintegración catalítica. La escisión beta es la división del enlace C-C en los dos enlaces distantes al enlace de carbono cargado positivamente, en la posición b. Hay preferencia por la escisión b porque la energía requerida para romper este enlace es menor que la necesaria para romper los enlaces adyacentes C-C. Además, los hidrocarburos de cadena larga son más reactivos que los de cadena corta. Por lo tanto, la rapidez de las reacciones de desintegración decrece con el decrecimiento de la longitud de la cadena al punto de que no es posible formar iones carbenio estables.

Los productos iniciales de la escisión beta son una olefina y un nuevo ion carbenio (ecuación 3.10). El ion carbenio formado nuevamente continuará una serie de reacciones en cadena. Los iones pequeños, de cuatro o cinco carbonos, pueden después reaccionar con otra molécula más grande y transferir la carga positiva, posteriormente la molécula grande puede desintegrarse.

La desintegración no elimina la carga positiva; ésta permanece ahí hasta que dos iones se desplazan dentro de sí mismos. Los iones más pequeños son más estables y no se desintegrarán. Ellos permanecen mucho tiempo y finalmente transfieren su carga hacia el interior de una molécula grande.

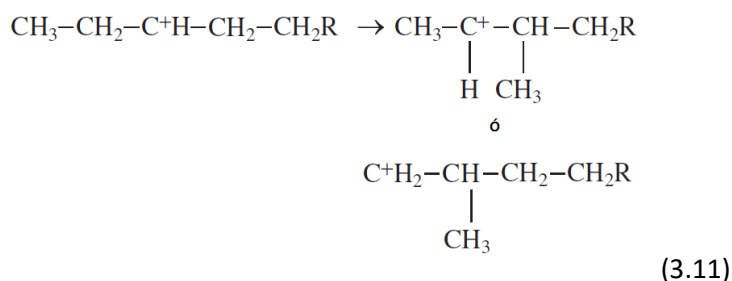


Debido a que la escisión beta es mono-molecular, la desintegración es endotérmica. Consecuentemente, la rapidez de desintegración se favorece a altas temperaturas; la desintegración es una reacción no limitada por el equilibrio

Reacciones de isomerización

Las reacciones de isomerización ocurren con mayor frecuencia en la desintegración catalítica que en la térmica. Como se discutió anteriormente, la desintegración térmica ocurre bajo un mecanismo de radicales libres. En el rompimiento del enlace en ambos mecanismos, térmico y catalítico, varios carbocationes tienden a re-arreglarse para formar iones terciarios. Los iones terciarios son más estables que los primarios y secundarios; ellos cambian en torno a sí mismos y

se desintegran para producir moléculas ramificadas (Ecuación 3.11). Los radicales libres no hacen eso, ellos producen compuestos normales o lineales.



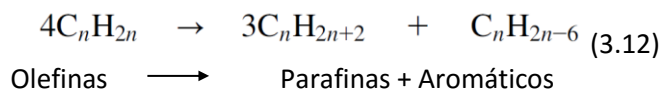
Algunas de las ventajas de la isomerización son las siguientes:

- a) Alto octano en las fracciones de gasolina
- b) Cargas oxigenadas de alto valor comercial
- c) Punto de humo más bajo para el diésel.

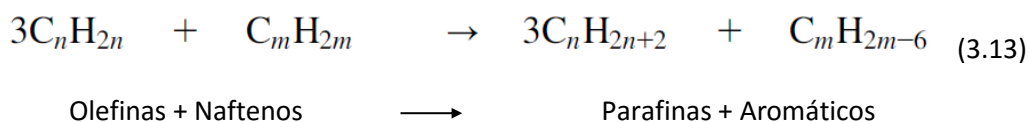
Las isoparafinas en el intervalo de ebullición de la gasolina exhiben octano más alto que las parafinas normales. Los compuestos tales como el isobutileno y el isoamileno son extremadamente valiosos como materia prima para la producción de metil terbutil éter (MTBE) y teramil metil éter (TAME). El MTBE y el TAME se pueden mezclar en la gasolina para reducir las emisiones de autos e incrementar el número de octano. Finalmente, las isoparafinas en el intervalo de ebullición del aceite cíclico ligero mejoran el punto de humo.

Reacciones de transferencia de hidrogeno

La transferencia de hidrógeno, o más correctamente transferencia de hidruro, es una reacción bimolecular en la cual un reactivo es una olefina. Un ejemplo de transferencia de hidrógeno es la reacción de dos olefinas. Ambas olefinas tendrían que adsorberse en los sitios activos; éstos tendrían que estar juntos para que esta reacción se llevara a cabo. Una de estas olefinas se convierte en parafina y las otras en ciclo-olefinas; así, el hidrógeno se mueve de una a otra. Así, a la ciclo-olefina se le transfiere hidrógeno con otra olefina para producir una ciclodi-olefina. Luego, la ciclodi-olefina se re-arregla para formar un aromático, el cual es extremadamente estable. Por lo tanto, la transferencia de hidrógeno de olefinas las convierte en parafinas y aromáticos. (Ecuación 3.12).



Los compuestos nafténicos también son donadores de hidrógeno y pueden reaccionar con olefinas para producir parafinas y aromáticos (ecuación 3.13).



Una zeolita intercambiada con tierras raras incrementa indirectamente las reacciones de transferencia de hidrógeno. En términos simples las tierras raras forman puentes entre dos o tres sitios ácidos en el armazón del catalizador.

Las reacciones de transferencia de hidrógeno usualmente incrementan el rendimiento y la estabilidad de la gasolina de FCC. Cuando hay transferencia de hidrógeno, hay pocas olefinas. Las olefinas son las especies reactivas en la gasolina para las reacciones secundarias, por lo tanto, las reacciones de transferencia de hidrógeno reducen indirectamente la sobre-desintegración de la gasolina.

Algunas de las desventajas de las reacciones de transferencia de hidrógeno son: menor octano en las gasolinas, olefinas ligeras más bajas en el gas LP, aromáticos más pesados en la gasolina y en el aceite cíclico ligero, así como también olefinas en la fracción pesada de la gasolina. Las olefinas ligeras (C_3 's, C_4 's, C_5 's) pueden además procesarse en las unidades de alquilación y eterificación para producir excelentes mezclas para la reformulación de la gasolina.

Deshidrogenación

En condiciones ideales, es decir con una carga limpia y con un catalizador sin metales, la desintegración no produce una cantidad apreciable de hidrógeno molecular. Por lo tanto las reacciones de deshidrogenación solo se generan si el catalizador tiene contaminantes como el níquel y vanadio.

Formación de coque

La desintegración de las moléculas del gasóleo produce un residuo sólido llamado coque. La química de la formación del coque es compleja y no se ha llegado a comprender bien. Al igual que las reacciones de transferencia de hidrógeno, el coque catalítico es un producto de una reacción bimolecular y procede mediante iones carbenio o radicales libres. En teoría, el rendimiento a coque debería incrementarse al incrementar la rapidez de la transferencia de hidrógeno. Se cree que las reacciones que producen compuestos insaturados y multianillos aromáticos son las principales formadoras de coque. Los compuestos insaturados como las olefinas, diolefinas y olefinas policíclicas de multianillos son muy reactivos y se pueden polimerizar para formar coque.

Para una alimentación y un catalizador dados, el rendimiento de coque es una función directa de la conversión. Sin embargo, existe una temperatura óptima en el *riser* a la cual el rendimiento de coque es mínimo. En un reactor típico esta temperatura se encuentra entre 450° C y 510° C, a temperatura más baja se forma mucho coque debido principalmente a que los iones carbenio no se desorben, y a 560° C se forma gran cantidad de coque debido principalmente a la polimerización de las olefinas.

3.3. Aspectos termodinámicos

De las reacciones que ocurren en FCC algunas son endotérmicas y otras son exotérmicas. Cada reacción tiene un calor de reacción asociado (Tabla 3.3). El calor de reacción global se refiere al calor de reacción neto o combinado de todas las reacciones. Aunque hay varias reacciones exotérmicas, el calor neto de la reacción es endotérmico. Comúnmente, los datos termodinámicos son muy útiles para la predicción del desarrollo de la reacción y de las condiciones más apropiadas para la reacción. Sin embargo, en el proceso FCC esos datos no son muy útiles ya que las reacciones que ahí ocurren no están limitadas por el equilibrio.

El catalizador representa un papel muy importante en el control de la temperatura del reactor. El catalizador regenerado suministra la energía suficiente para calentar la carga a la temperatura de salida del riser, para calentar el aire de combustión a la temperatura del gas de chimenea, para proveer el calor de reacción endotérmico y para compensar las pérdidas de calor a la atmósfera. La fuente de esta energía es el quemado del coque producido a partir de la reacción.

El tipo y magnitud de estas reacciones tiene un impacto en el balance de calor de la unidad. Por ejemplo, un catalizador con menos características de transferencia de hidrógeno causará que el calor neto de la reacción sea más endotérmico. Consecuentemente, esto requerirá una más alta circulación de catalizador y posiblemente mayor rendimiento a coque para mantener el balance de calor.

Tabla 3.3. Equilibrio termodinámico de algunas reacciones de desintegración catalítica.

Reacción	Tipo de reacción	Log K _E (Constante de equilibrio)			Calor de combustión Cal/mol
		728 °K	783 °K	800 °K	783 °K
Desintegración	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22} \rightarrow n\text{-C}_7\text{H}_{16} + \text{C}_3\text{H}_6$	2.04	2.46	-	32,050
	$1\text{-C}_8\text{H}_{16} \rightarrow 2\text{C}_4\text{H}_8$	1.68	2.10	2.23	33,663
Transferencia de hidrogeno	$4\text{C}_6\text{H}_{12} \rightarrow 3\text{C}_6\text{H}_{14} + \text{C}_6\text{H}_6$	12.44	11.09	-	-109,681
	$\text{ciclo-C}_6\text{H}_{12} + 3\text{ } 1\text{-C}_5\text{H}_{10} \rightarrow 3n\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{C}_6\text{H}_6$	11.22	10.35	-	-73,249
Isomerización	$1\text{-C}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{trans-2-C}_4\text{H}_8$	0.32	0.25	0.09	-4,874
	$n\text{-C}_6\text{H}_{10} \rightarrow \text{iso-C}_6\text{H}_{10}$	-0.20	-0.23	-0.36	-3,420
	$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \rightarrow m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	0.33	0.30	-	1,310
	$\text{Cyclo-C}_6\text{H}_{12} \rightarrow \text{CH}_3\text{-cyclo-C}_5\text{H}_9$	1.00	1.09	1.10	6,264
Transalquilación	$\text{C}_6\text{H}_6 + m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	0.65	0.65	0.65	-221
Ciclación	$1\text{-C}_7\text{H}_{14} \rightarrow \text{CH}_3\text{-cyclo-C}_6\text{H}_{11}$	2.11	1.54	-	-37,980
Dealquilación	$\text{Iso-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_6$	0.41	0.88	1.05	40,602
Deshidrogenación	$n\text{-C}_6\text{H}_{14} \rightarrow 1\text{-C}_6\text{H}_{12} + \text{H}_2$	-2.21	-1.52	-	56,008
Polimerización	$3\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 1\text{-C}_6\text{H}_{12}$	-	-	-1.2	-
Alquilación de parafinas	$1\text{-C}_4\text{H}_8 \rightarrow \text{iso-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{iso-C}_8\text{H}_{18}$	-	-	-3.3	-

4. Hidrotratamiento de la carga de alimentación

4.1. Proceso de Hidrotratamiento

La creciente necesidad de extracción de crudos más pesados, ha traído como consecuencia llevar a cabo ajustes en los esquemas de procesamiento es decir procesar gasóleos y residuales de menor calidad. Existen procesos, para aumentar la calidad de las cargas pesadas, tales como tratamientos ácidos, tratamientos cáusticos, concentración de coque durante la coquización e hidroprocesamiento; siendo este último el de mayor uso en el mundo.

El hidrotratamiento es un proceso de refinación en el cual la carga es tratada con hidrógeno a ciertas condiciones de temperatura y presión, en presencia de un catalizador con el objetivo de hidrogenar olefinas, saturar aromáticos y remover contaminantes, tales como metales, azufre y nitrógeno. De manera que el hidrotratamiento catalítico o hidroprocesamiento es una hidrogenación para remover más del 90% de contaminantes tales como nitrógeno, azufre, metales y carbón residual.

El proceso de hidrotratamiento consiste en poner en contacto a la carga con el catalizador en un reactor de lecho fijo gas-sólido, a condiciones de temperatura intermedia y presión severa, de 350° C-440° C y 45 bar-140 bar, espacio velocidad entre 0.1 y 1.0, y consumos de hidrógeno de 350 ft³/BDP -2500 ft³/BDP. La severidad del HDT depende del tipo de carga y de las condiciones de operación del proceso, especialmente la presión ya que las reacciones presentes en el HDT dependen de la presión parcial del hidrógeno, así que para realizar hidrotratamiento más severo se requieren presiones altas de operación alrededor de 200 bar.

4.2. Química del Hidrotratamiento

Las principales reacciones en el proceso de Hidrotratamiento de gasóleos son hidrodesmetalización, hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación e hidrogenación de aromáticos. Pero además existen reacciones de hidrodesintegración, desintegración en presencia de hidrógeno, además de la hidrogenación de otras moléculas, tales como las olefinas, para formar parafinas. A continuación se listan las principales reacciones involucradas en el proceso de hidrotratamiento de gasóleos.

Hidrodesmetalización

Los metales como níquel y vanadio se encuentran concentrados de forma significativa en los asfáltenos, los cuales por su alto peso molecular forman parte de los crudos pesados. Estos metales forman estructuras porfirinicas compuestas de estructuras aromáticas rodeando los centros metálicos. En las Figuras 4.1 y 4.2, se muestra un posible mecanismo de reacción una hidrodesmetalización de níquel y vanadio respectivamente.

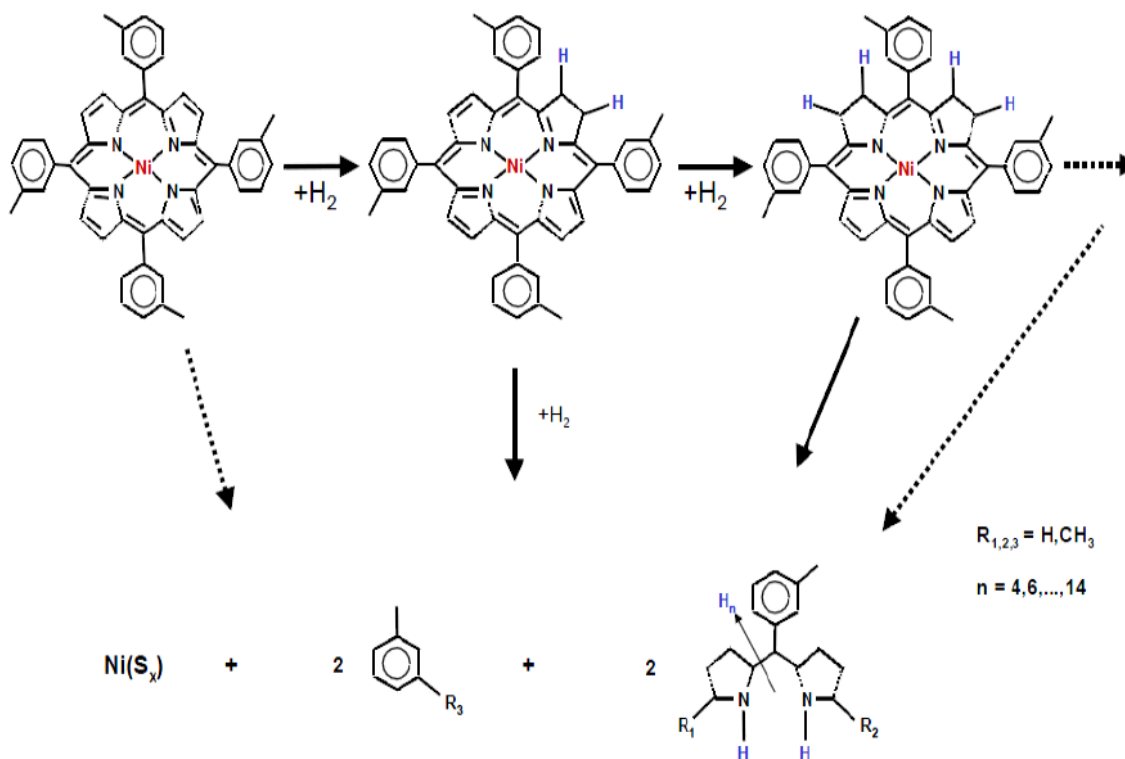


Figura 4.1. Hidrodesmetalización del níquel.

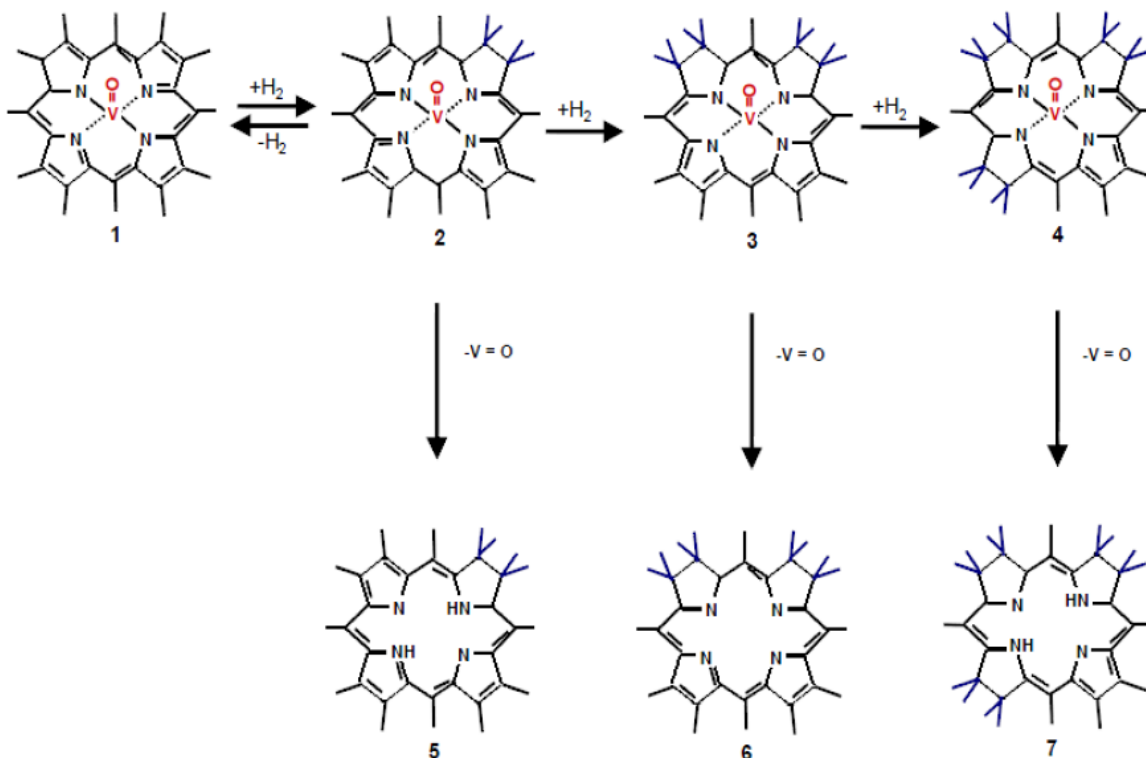


Figura 4.2. Hidrodesmetalización del vanadio.

Debido a que existe un átomo de oxígeno perpendicular al átomo de vanadio en la estructura tipo porfirina, este forma una enlace fuerte en la superficie del catalizador, por lo que la remoción de vanadio es más fácil que la de níquel.

Hidrofesulfuración

El azufre presente en el gasóleo, no se encuentra como azufre elemental sino como moléculas orgánicas en cuya estructura está presente el azufre; estos compuestos pueden ser de cadena sencilla como los tioles R-SH, tiofenos, alquiltiofenos R-SR', los cuales son removidos con relativa facilidad en comparación con los compuesto azufrados aromáticos derivados de dibenzotiofenos, los cuales presentan una mayor oposición a la desulfuración debido al impedimento estérico. En la Figura 4.3 se muestra el mecanismo de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.

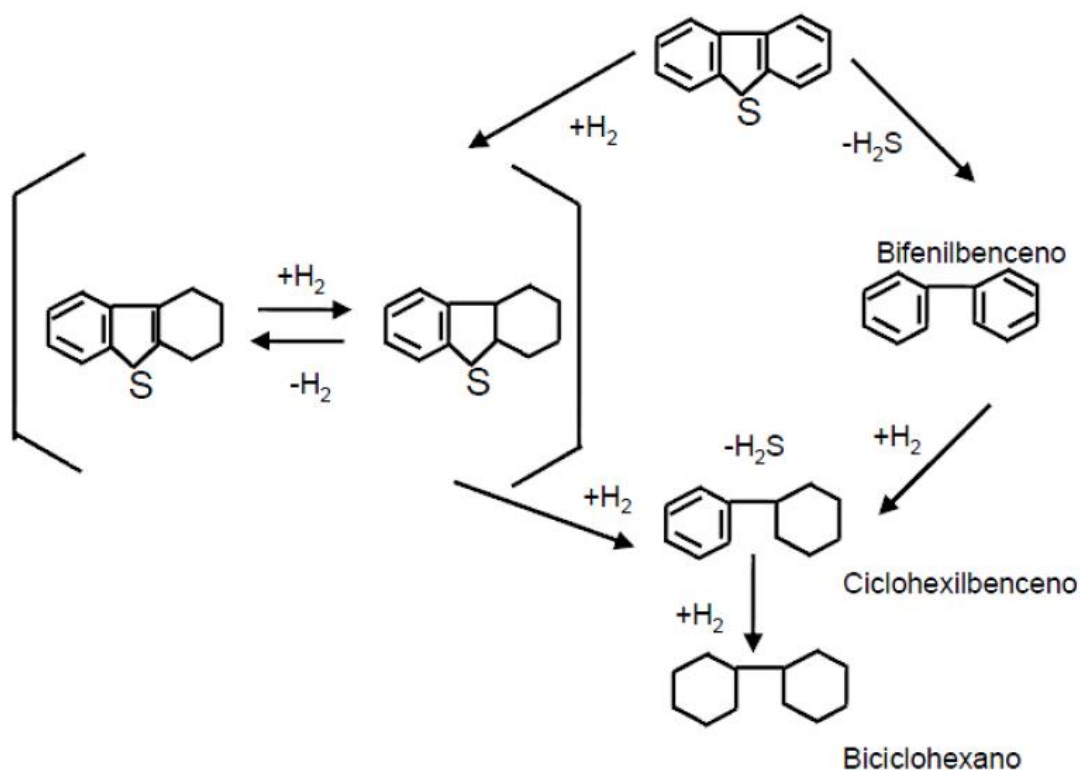


Figura 4.3. Mecanismo de hidrodesulfuración del dibenzotefeno.

Como se muestra en la Figura anterior existen dos rutas que computen simultáneamente y mediante las cuales se lleva a cabo la eliminación del azufre.

1. El proceso de hidrogenólisis, en el cual se ataca directamente el enlace entre el azufre y el carbono, conduciendo a la formación de bifenilbenceno.
2. El de hidrogenación, en el cual los dobles enlaces de las moléculas se hidrogenan y posteriormente el azufre se separa de la molécula.

Hidrogenación

El nitrógeno presente en los gasóleos se encuentra como compuestos orgánicos de carácter básico, tales como piridinas, quinolinas, acridinas, etc. Las cuales por su carácter básico, neutralizan los sitios ácidos de los catalizadores FCC, por lo que es importante su remoción. Un ejemplo de hidrogenación se muestra en la Figura 4.4, hidrogenación de acridina.

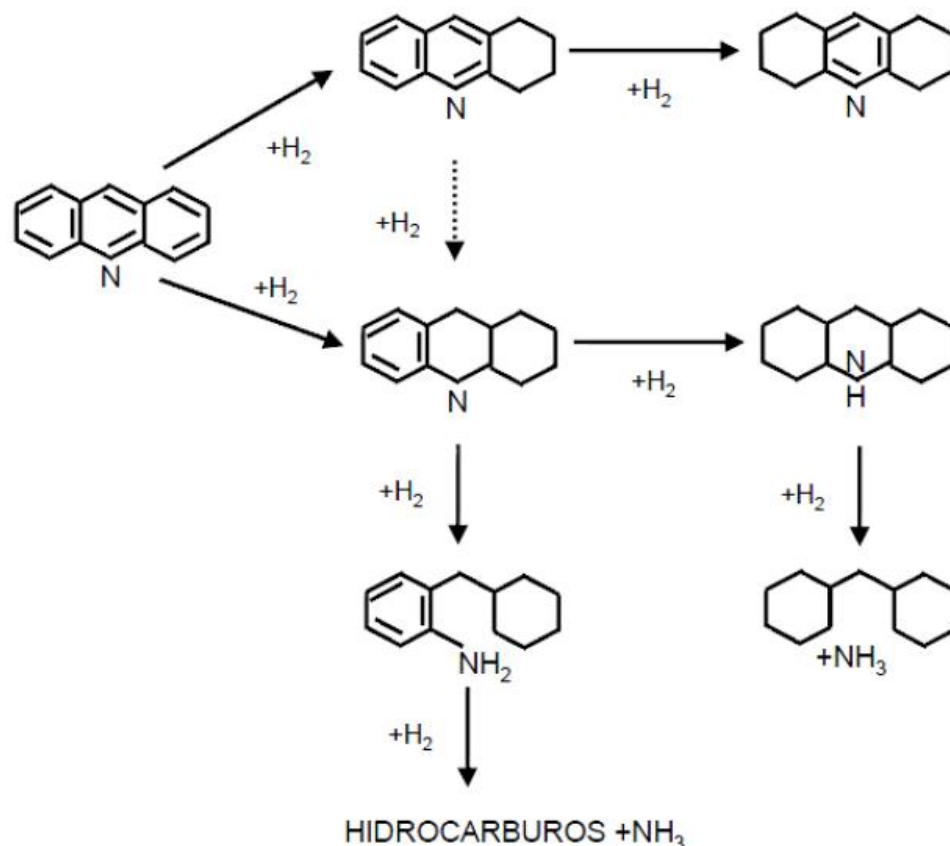


Figura 4.4. Desnitrogenación de una molécula orgánica nitrogenada.

Para el caso de la remoción de nitrógeno, se requiere la hidrogenación del anillo que contiene nitrógeno, antes de que se realice la hidrogenólisis para la ruptura de la unión C-N.

Reducción de aromáticos

Los compuestos aromáticos polinucleares CAP tienden a ser inertes en las unidades FCC y permanecer en las fracciones pesadas, pasando a formar parte del coque. La tendencia a coquizar aumenta con el tamaño de las moléculas. La adición de hidrogeno a los CAP hace estos compuestos más reactivos y menos propensos a formar coque. Las reacciones de hidrogenación proceden de acuerdo a las siguientes reacciones:

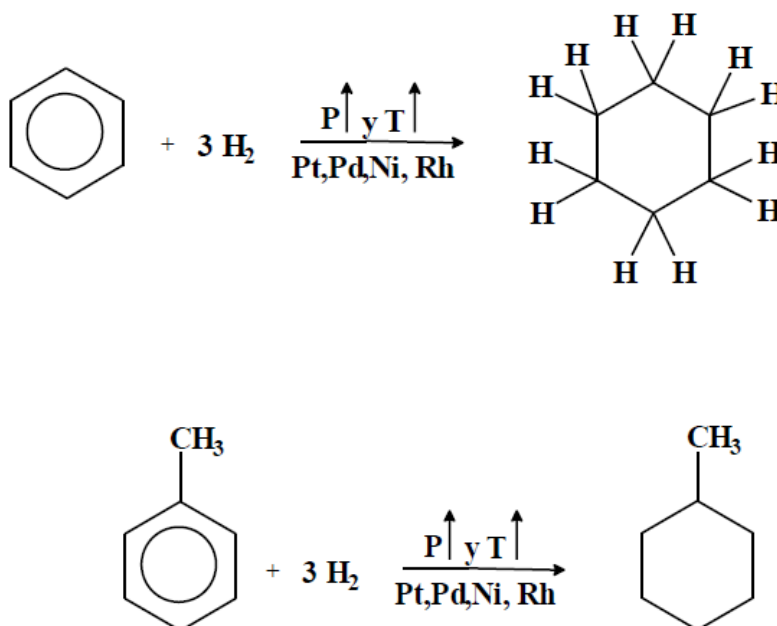


Figura 4.5. Reducción de aromáticos.

Los anillos aromáticos son inertes a la hidrogenación catalítica cuando está presente una ramificación de cadena de alquenos. Como resultado es posible reducir selectivamente un enlace doble de alqueno en presencia de un anillo aromático como es el caso de la siguiente reacción.

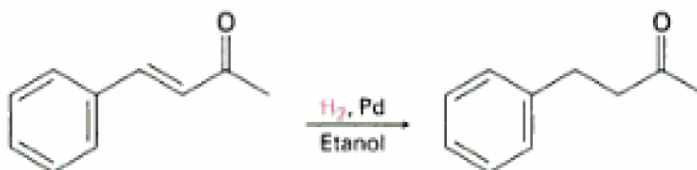


Figura 4.6. Reducción del benzal acetona.

Para reducir un anillo aromático, se necesitan presiones altas de operación, ya que estas reacciones dependen de la presión parcial de hidrógeno.

4.3. Catalizadores para hidrotratamiento

Consisten de metales dispersados sobre soportes de alúmina ($200 \text{ m}^2/\text{g}$ - $300 \text{ m}^2/\text{g}$). Los metales más utilizados son cobalto, molibdeno, y tungsteno, cuyas fases activas son los sulfuros de dichos metales; generalmente se utiliza níquel como promotor. Cuando se realiza hidrodesulfuración (HDS), el catalizador común es cobalto-molibdeno (CoMo), pero en los años recientes ha venido en aumento el contenido de nitrógeno en las cargas y cuya remoción es más complicada que la del azufre. Para cargas cuyos contenidos de nitrógeno y azufre son apreciables, se utilizan catalizadores de sulfuro de molibdeno y sulfuro de tungsteno, con promotores de sulfuro de níquel, soportados en alúmina ($\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMoW}/\text{Al}_2\text{O}_3$).

4.4. Propiedades de un gasóleo hidrotratado

El cambio más evidente, es la gravedad API la cual disminuye al hidrotratarse de un gasóleo, esto es un indicativo de que el gasóleo se convirtió en uno más ligero, aunque esto puede contraponerse con el aumento del peso molecular y de las temperaturas iniciales y finales de ebullición. Para la justificación de estos cambios que a simple vista parezcan contradecirse, basta con observar la distribución de carbonos. La hidrogenación de anillos aromáticos y de olefinas, tiene como consecuencia el aumento del contenido de parafinas y de naftenos (cicloparafinas); al haber más moléculas saturadas de hidrogeno, el peso molecular y las temperaturas de ebullición aumentan, pero estas moléculas al ser de menor tamaño que los aromáticos convierte al gasóleo más ligero, lo cual se ve reflejado en el aumento de la gravedad API. Este cambio en la distribución de carbonos convierte al gasóleo HDT en una carga más fácil de desintegrar, por lo que el rendimiento a productos ligeros y gasolina, se verá beneficiado al procesar este tipo de carga.

Los aromáticos son moléculas promotoras para la formación de coque, al reducirse el contenido de dichas moléculas, la tendencia a la formación del coque por parte de la carga disminuye, es provocado por la reducción del contenido de carbón residual (carbón Conradson). Las reacciones de hidrosulfuración, hidrosmetalización e hidrosnitrogenación presentes en el hidrotratamiento, tienen como efecto la remoción de azufre, metales y nitrógeno básico. Esto ayudara a prolongar la actividad del catalizador, así como tener productos de mejor calidad.

Es importante mencionar que un gasóleo convencional de la refinería Miguel Hidalgo Pemex fue sometido a un hidrotratamiento severo, es por eso que se logró modificar la distribución de carbonos, ya que para lograr la hidrogenación de aromáticos, se requieren condiciones severas de operación en el hidrotratamiento; en cuanto a los contaminantes el nitrógeno es el más difícil de remover, mientras que metales y azufre se remueven con facilidad. Quedando en el siguiente orden las reacciones involucradas en el hidrotratamiento:

$$HDM < HDS < HDN < \text{reduccion de aromaticos}$$

Así que es importante conocer la infraestructura de la refinería, para determinar el grado de hidrotratamiento de los gasóleos, ya que de acuerdo al grado de remoción de contaminantes y al cambio en distribución de carbonos, será el efecto que provocara en las unidades FCC.

La integración del hidrotratamiento de gasóleos con las unidades de desintegración catalítica además de tener ventajas ambientales en la remoción de azufre, también disminuye drásticamente los contaminantes presentes en la carga y proporciona gasóleos más fáciles de desintegrar, mejorando con ello de esta manera los rendimientos de los productos de mayor interés en la cadena de valor tales como la gasolina, además de mejorar la calidad de esta, obteniéndola con bajo contenido de azufre.

5. Modelos cinéticos basados en el agrupamiento por pseudocomponentes

La descripción de mezclas complejas de hidrocarburos mediante el agrupamiento de un gran número de compuestos en un número pequeño de pseudocomponentes o “lumps” se ha utilizado ampliamente para proporcionar una idea aproximada de la estequiometría, termodinámica y cinética de dichas mezclas.

La elección de los lumps no es fácil y se puede establecer con distintos criterios. En la literatura existen reportadas técnicas matemáticas para el análisis de este tipo de situaciones. En el caso particular del proceso de desintegración catalítica, se acostumbra elegir como criterio el agrupamiento de componentes en base a intervalos de ebullición. Existen tres factores principales que deben considerarse para la selección del esquema de lumps apropiado para describir un sistema reaccionante.

1. Capacidad analítica. Debe ser posible, a costos razonables, medir la composición de los productos de la reacción con suficiente detalle
2. Suficientes lumps. La composición de los lumps seleccionados debe ser suficiente para predecir los rendimientos y las propiedades de los productos de interés
3. Exactitud. Diferentes cargas con la misma composición de los lumps deben proporcionar similares composiciones de los productos de reacción.

Con la disponibilidad actual de técnicas más sofisticadas para el análisis químico y herramientas computacionales más poderosas, se pueden realizar estudios cinéticos, modelamiento y simulación de sistemas reaccionantes altamente complejos mediante la técnica de lumping. En el proceso de desintegración catalítica, el primer modelo basado en esta teoría se desarrolló por Weekman.

5.1. Modelos cinéticos.

Modelo de 3 lumps.

Weekman y Nace agruparon todos los productos de la desintegración catalítica en un sistema de 3 lumps: la carga no convertida, la gasolina (C5-221 °C) y los gases ligeros (C4) más coque. La sencillez de este modelo se basa en el hecho de que reduciendo los productos que se obtienen de la desintegración del gasóleo a solo dos componentes, es más sencillo entender la interacción entre las variables de operación, los parámetros cinéticos de velocidad de reacción y la desactivación del catalizador. La desventaja principal de este modelo es que agrupa al coque en los gases.

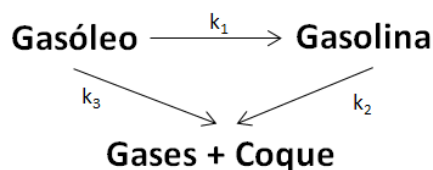


Figura 5.1. Modelo de 3 lumps (Weekman, 1968).

Para este modelo se consideró una reacción de segundo orden para la desintegración del gasóleo y de primer orden para la gasolina, basado en el estudio realizado por Blanding (1935). El uso de este modelo cinético ha sido importante en muchos de los estudios sobre la desintegración catalítica, debido a la simplicidad por el número reducido de parámetros cinéticos. También es útil para la realización de estudios que pretenden evaluar los aspectos termodinámicos, de diseño de reactores o aspectos cinéticos de una mezcla de reacción completa (Figura 5.1).

Modelo de 4 lumps

El esquema cinético de 4 lumps, propuesto por Yen y cols (1987) y Lee y cols (1989), es similar al de 3 lumps, la principal diferencia es que considera al coque en forma independiente como un lump separado de los gases (Figura 5.2). Para la desactivación se considera el modelo exponencial. Yen (1989) aisló el rendimiento de butanos (Figura 5.3) en un modelo de 4 lumps.

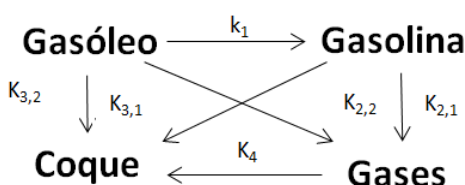


Figura 5.2. Modelo de 4 lumps (Yen y cols, 1987; lee y cols, 1989).

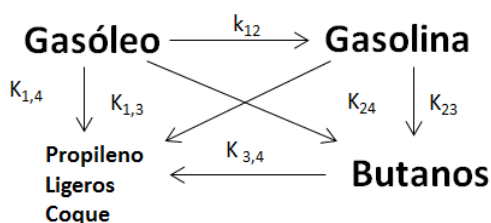


Figura 5.3. Modelo de 4 lumps (Yen, 1989).

Modelo de 5 lumps

Corella y cols (1991) desarrollaron un modelo cinético de 5 lumps (Figura 5.4) el cual toma en cuenta una fracción más pesada que la gasolina obtenida durante la desintegración los pseudocomponentes considerados son: A, carga (Peb > 350° C); O, Gasoleo ligero (Peb: 221° C-350° C); E, gasolina (Peb: 36° C-221° C); G, gases (Peb <36 °C) y C, coque.

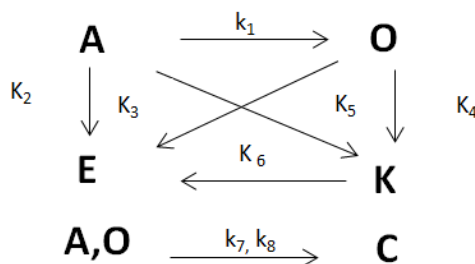


Figura 5.4. Modelo de 5 lumps (Corella y cols, 1991).

Maya-Yescas y Lopez-Isunza (1993) modificaron el modelo de Corella para incorporar la desintegración de la gasolina hacia gases y coque (Figura 6.5). En este modelo se considera el gasóleo de carga (Gol, Peb >342° C), gasóleo ligero (Gli, Peb: 217-342° C), gasolina (Ga, Peb=217° C), gases volátiles (Gv) y coque. Además se supone que la desactivación del catalizador es función de la cantidad de coque formado, donde la actividad se obtiene con base en la conversión de gasóleo alcanzada (Figura 5.5).

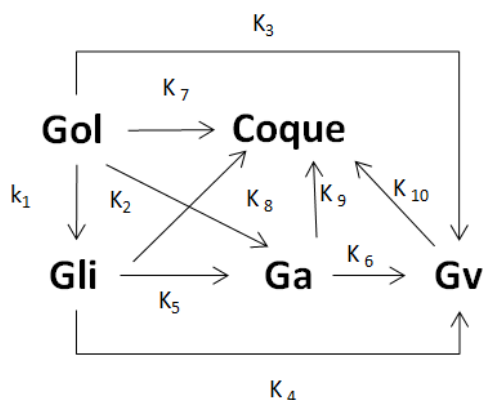


Figura 5.5. Modelo de 5 lumps (Maya-Yescas y López-Isunza, 1993).

Basados en el método de lumps, Larocca y Cols (1990) propusieron otro modelo de 5 lumps. EL gasóleo de la carga se dividió en tres grupos funcionales, los cuales tienen diferentes grados de desintegración: Parafinas (P), naftenos (N) y aromáticos (A), considerando además los lumps de gasolina (G) y gases ligeros más coque (C) (Figura 5. 6).

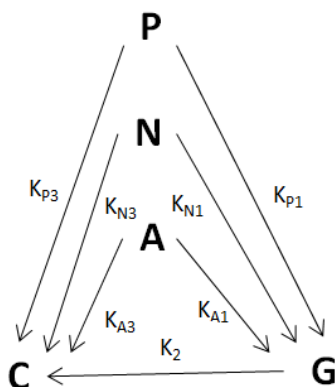


Figura 5.6. Modelo de 5 lumps (Larocca y cols, 1990).

Modelo de 6 lumps

Takatsuka y cols (1987) propusieron un modelo de 6 lumps para la desintegración catalítica de residuos. Los lumps considerados en este modelo son: VR/CSO o C_2 , residuo de vacío ($P_{eb} > 538^\circ \text{C}$); VGO/HCO o C_1 , gasóleo de vacío (P_{eb} : 343°C a 538°C); LCO o C_5 , aceite cíclico ligero (P_{eb} : 221°C a 343°C); gasolina o C_4 (P_{eb} : C_5 a 221°C); Gas o C_3 , butanos y ligeros, y coque o C_6 (Figura 5.7). Se considera la desintegración del residuo y gasóleos de vacío como de segundo orden de reacción, y de primer orden para el ACL (LCO) y gasolina (Figura 5.7).

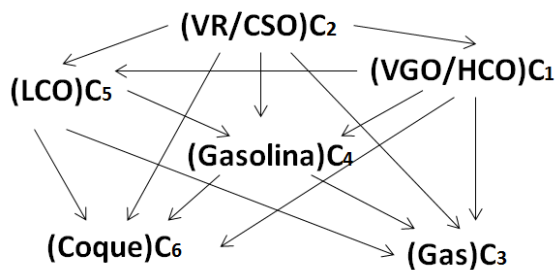


Figura 5.7. Modelo de 6 lumps para la desintegración de residuos (Takatsuka y cols, 1987).

Araujo (2000) propone un mecanismo basado en el modelo de 5 lumps de Maya y López-Isunza (1993). El modelo considera que tanto el gasóleo como el aceite cíclico presentan una cinética de segundo orden, en tanto que el resto de los lumps se les considera como de primer orden. Además incluye un nuevo grupo: las olefinas ligeras, debido a se utilizan como aditivos de las gasolinas reformuladas y/o como materia prima de la petroquímica básica (Figura 5.8).

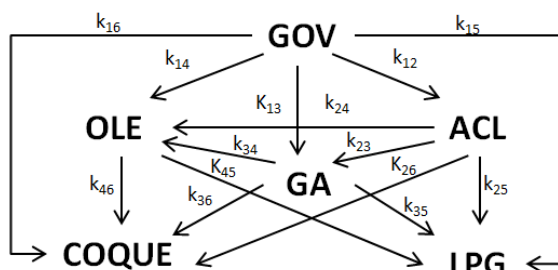


Figura 5.8. Modelo de 6 lumps (Araujo, 2000)

Modelo de 10 lumps

El modelo de 10 lumps fue desarrollado por Jacob y cols (1976) se basa en el modelo de Weekman (1968) separado el gasóleo de carga en grupos funcionales de hidrocarburos, parafinas, naftenos, aromáticos y átomos de carbono entre anillos aromáticos tanto para la fracción ligera como para la pesada de la alimentación, además contiene los lumps de gasolina, gases y coque (Figura 5.9). La ventaja de este modelo es que las constantes cinéticas son independientes de la composición de la carga.

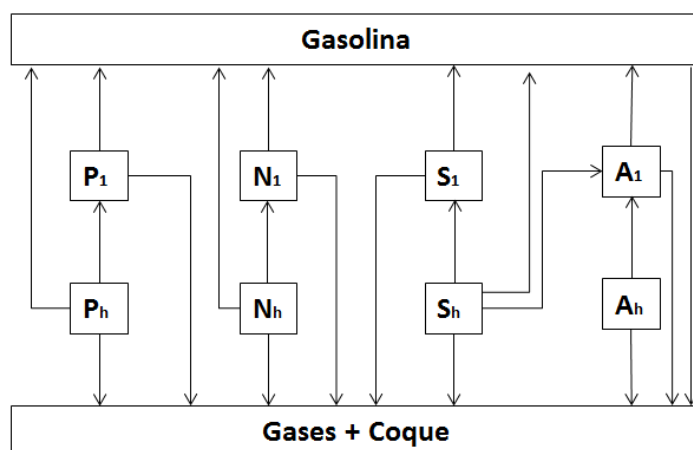


Figura 5.9. Modelo de 10 lumps (Jacob y cols, 1976).

Aquí.

P_h : % peso de moléculas parafínicas, 343 °C+ (650° F +)

N_h : % peso de moléculas nafténicas, 343 °C+ (650° F +)

S_h : % peso de moléculas aromáticas, 343 °C+ (650° F +)

A_h : % peso de átomos de carbono entre anillos aromáticos, 343 °C+ (650° F +)

P_1 : % peso de moléculas parafínicas, 221° C-343 °C+ (650° F +)

N_1 : % peso de moléculas nafténicas, 221° C-343 °C+ (650° F +)

S_1 : % peso de moléculas aromáticas, 221° C-343 °C+ (650° F +)

A_1 : % peso de átomos de carbono entre anillos aromáticos, 221° C-343 °C+ (650° F +).

Modelos con más de 10 lumps

John y Wociechosky (1975) propusieron un esquema de reacción para la desintegración catalítica de gasóleos en el cual se detalló la composición de gas (Figura 5.10). Como gases primarios se consideran el propileno, n-butano y los butenos, los cuales pueden formarse directamente a partir de gasóleo y gasolina; y gases secundarios formados por la desintegración de la gasolina, butenos: coque, metano, etano, etileno, propano e isobutano.

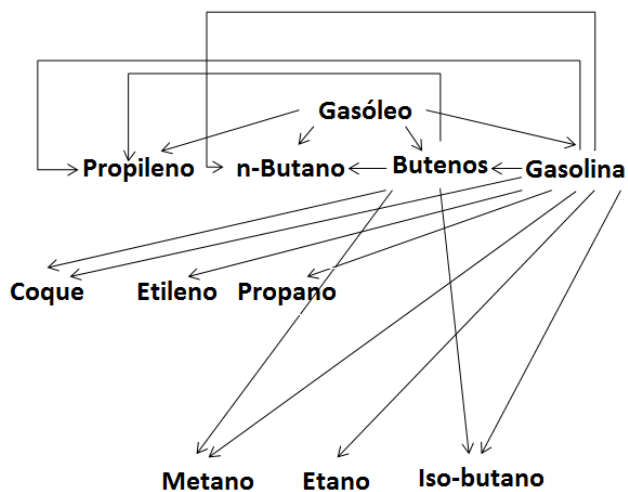


Figura 5.10. Esquema cinético propuesto por John y Wociechowsky (1975).

6. Modelo matemático del proceso FCC

La descripción del sistema del modelo seleccionado contempla el convertidor de desintegración catalítica de la unidad FCC en estado estacionario, considerado los dos reactores principales acoplados: riser y regenerador. La existencia de miles de compuestos dentro del proceso nos lleva a la necesidad de formar pseudocomponentes para la facilitar la representación de las especies reactivas dentro del proceso de desintegración catalítica.

El modelo cinético utilizado, está basado en el trabajo de Araujo (2000) para la desintegración catalítica en un esquema de 6 lumps. Se pretende lograr mayor capacidad de predicción de algunos grupos de interés, la gasolina así como las olefinas ligeras, y poder optimizar la producción de la primera. La importancia de la predicción de las olefinas cae a que estas son precursores de la formación de coque.

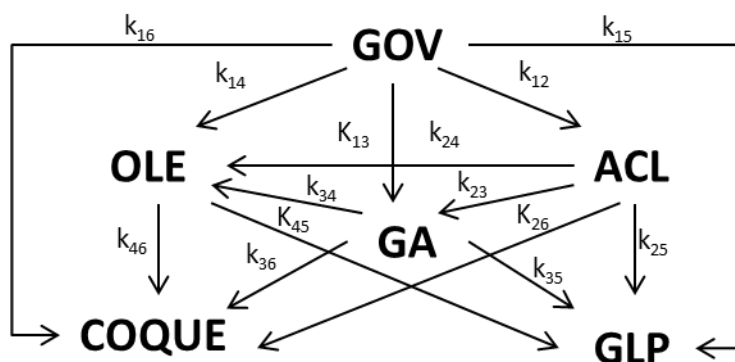


Figura 6.1. Modelo cinético de 6 lumps (Araujo, 2000).

6.1. Modelado del reactor de desintegración (Riser)

Modelo cinético de la desintegración catalítica

El modelo cinético propuesto para este estudio considera que la alimentación de gasóleo (GOV) se convierte en compuestos específicos como es el aceite cíclico ligero (ACL), la gasolina (GA), las olefinas (OLE), los gases ligeros (LPG) y el coque. Esta selección de pseudocomponentes corresponde a grupos utilizados a nivel industrial. El nuevo enfoque sobre el análisis de las olefinas es debido a su importancia actual en la utilización de estas como materia prima para la formulación de gasolinas de alto octanaje, y como materia prima para la industria petroquímica.

El mecanismo de reacción considera al gasóleo y al aceite cíclico ligero producidos por cinéticas de segundo orden, en lo que concierne al resto de los productos se les considera como de primer orden. Los grupos más pesados generan una infinidad de reacciones, las cuales se les puede adjuntar el término de una cinética de segundo orden. Por lo tanto los otros compuestos pueden adecuarse al comportamiento de primer orden. En lo que respecta a la desactivación del catalizador por el coque, se tiene encuentra el modelo empírico de Weekman y Nace (1970).

En dicha expresión, la desactivación se representa como una función exponencial que implica el tiempo de contacto entre la mezcla reaccionante y el catalizador, además depende también de un parámetro empírico α , el cual engloba la respuesta del catalizador y el tipo de alimentación de gasóleo.

$$\varphi = e^{-\alpha t_c} \quad (6.1)$$

Aquí:

φ es la función de desactivación, α es el parámetro empírico en s^{-1} y t_c el tiempo de contacto en s.

De esta manera, se establecen las expresiones cinéticas que representan las velocidades de reacción de cada uno de los lumps.

$$R_1 = -[k_{12} + k_{13} + k_{14} + k_{15} + k_{16}] \cdot \rho_g^2 \cdot Y_1^2 \cdot \varphi \quad (6.2)$$

$$R_2 = [k_{12} \cdot Y_1^2 - (k_{23} + k_{24} + k_{25} + k_{16}) Y_2^2] \cdot \rho_g^2 \cdot \varphi \quad (6.3)$$

$$R_3 = [(k_{13} \cdot Y_1^2 + k_{23} \cdot Y_2^2) \cdot \rho_g^2 - (k_{34} + k_{35} + k_{36}) \cdot \rho_g \cdot Y_3] \cdot \varphi \quad (6.4)$$

$$R_4 = [(k_{14} \cdot Y_1^2 + k_{24} \cdot Y_2^2) \cdot \rho_g^2 + k_{34} \cdot \rho_g \cdot Y_3 - (k_{45} + k_{46}) \cdot \rho_g \cdot Y_4] \cdot \varphi \quad (6.5)$$

$$R_5 = [(k_{14} \cdot Y_1^2 + k_{24} \cdot Y_2^2) \cdot \rho_g^2 + k_{34} \cdot \rho_g \cdot Y_3 - (k_{45} + k_{46}) \cdot \rho_g \cdot Y_4] \cdot \varphi \quad (6.6)$$

$$R_6 = [(k_{16} \cdot Y_1^2 + k_{26} \cdot Y_2^2) \cdot \rho_g^2 + k_{36} \cdot \rho_g \cdot Y_3 + k_{45} \cdot \rho_g \cdot Y_4] \cdot \varphi \quad (6.7)$$

1=Gasóleo

2=Aceite cíclico ligero

3=Gasolina

4=Olefinas

5=Gases ligeros

6=Coque

Las expresiones consideran que la reacción únicamente se lleva a cabo en fase gas sobre la superficie de catalizador, por lo tanto las concentraciones másicas se expresan explícitamente en dicha fase. Las velocidades de reacción tienen como unidades ($\text{kg}_{\text{compuesto}}/\text{kg}_{\text{catalizador}} \cdot \text{s}$). Por lo tanto el modelo considera una expresión global de reacción:

$$R_n = \sum K_{ij} \rho_g Y_n \varphi \quad (6.8)$$

Aquí K_{ij} es la constante de velocidad de reacción, ρ_g es la densidad total del gas, Y es la fracción másica del componente n en la fase gas y φ es la actividad remanente del catalizador.

La constante de velocidad K_{ij} sigue la forma de la ecuación de Arrhenius. Siendo la temperatura del sólido una de las principales variables que determinan la velocidad con la cual se están llevando a cabo las reacciones.

$$k = A e^{-EA/R_g T} \quad (6.9)$$

Aquí A es el factor de frecuencia y EA es la energía de activación, R_g Es la constante universal de los gases y T la temperatura del catalizador.

Modelo matemático.

El modelo matemático para el riser supone operación adiabática y flujo pistón en el lecho transportado; además hace las siguientes consideraciones:

- La mezcla de reacción que contiene a los gases y al catalizador se comporta como lecho transportado en flujo pistón.
- No existen pérdidas de calor y el reactor riser es adiabático.
- La vaporización del gasóleo se considera instantánea.
- Tiempo de residencia de la mezcla está en el intervalo de 3 a 10 s.
- Las reacciones de desintegración que se producen en la superficie del sólido son endotérmicas.
- Las fases gas y sólido se mueven con diferente velocidad dentro del reactor.

Considerando al sistema como un modelo de dos fases: el gas (reactivos y productos) y el sólido (catalizador y coque), las reacciones de desintegración se llevan a cabo en la superficie del catalizador. Bajo un régimen turbulento como lo es este caso, se considera que los efectos por el transporte conectivo en tanto las direcciones radial como angular son despreciables.

Balances de masa

Los balances de masa desarrolladas están dados en términos de concentraciones másicas de los componentes en fase gas, de acuerdo a la fase que se esté considerando.

$$\varepsilon u_g \rho_g \frac{dY_n}{dZ} = \rho_B R_n \quad (6.10)$$

Aquí ε es la fracción del lecho ocupada por la fase gas, u_g es la velocidad del gas, ρ_g es la densidad total del gas, ρ_B es la densidad del catalizador en el lecho. Los términos de la ecuación de continuidad tienen como dimensiones $\text{kg}_n/\text{m}^3\text{r.s.}$

Para el coque sólido, que se encuentra depositado sobre el catalizador, la ecuación de continuidad que describe este fenómeno será:

$$(1 - \varepsilon) u_s \rho_s \frac{dY_6}{dZ} = \rho_B R_6 \quad (6.11)$$

Aquí $(1 - \varepsilon)$ representa la fracción ocupada por el sólido (catalizador y coque). Los términos de la ecuación de continuidad tienen como dimensiones $\text{Kg}_{\text{coque}}/\text{m}^3\text{r.s.}$

Balances de energía

El comportamiento adiabático del reactor no permite un intercambio de calor en la superficie, por lo que la ecuación de energía para la fase gaseosa en el reactor de desintegración está dada por:

$$\varepsilon u_g \rho_g C_{p_g} \frac{dT_g}{dZ} = h a_v (T_s - T_g) \quad (6.12)$$

Aquí, h es el coeficiente de transferencia de calor en la interfase y a_v es el área superficial de la partícula por unidad de volumen en el reactor.

El balance de calor en la fase sólida se expresa como:

$$(1 - \varepsilon) u_s \rho_s C_{p_s} \frac{dT_g}{dZ} = h_s a_v (T_g - T_s) - \rho_B \sum_{m=1}^{NR} (\Delta H_r) R_m - Q_{\text{evap}} \quad (6.13)$$

Aquí, NR es el número total de reacciones presentes en el reactor, h_s es el coeficiente de transferencia de calor en la interfase evaluado del lado del sólido, ΔH_r representa la entalpía de cada reacción y Q_{evap} es la cantidad de calor que se requiere para vaporizar el gasóleo en el reactor. El cual se establece mediante una correlación empírica.

Las ecuaciones anteriores estarán sujetas a las siguientes condiciones de frontera, en $Z = 0$:

$$Y_1(0) = Y_1^\circ \quad Y_n(0) = 0 \quad n = 2,3,4,5. \quad (6.14)$$

$$Y_6(0) = Y_6^\circ(Lreg) \quad (6.15)$$

$$T_g(0) = T_g^\circ \quad (6.16)$$

$$T_s(0) = T_s^\circ(Lreg) \quad (6.17)$$

Aquí $Lreg$ son las condiciones en la salida del regenerador.

Para resolver las ecuaciones presentadas resulta conveniente formularlas con respecto a variables de referencia, lo que hace que se obtengan expresiones con grupos adimensionales que conllevan a un determinado significado físico, describiendo mecanismos de transporte y de reacción.

Composición adimensional:

$$X_n = \frac{Y_n}{Y_1^\circ}; X_6 = \frac{Y_6}{Y_1^\circ}$$

Temperatura adimensional:

$$\theta_g = \frac{T_g}{T_g^\circ}; \theta_s = \frac{T_s}{T_g^\circ}$$

Constantes cinéticas adimensionales:

$$\hat{k}_n = \frac{k_n}{k_{12}}; \hat{k}_6 = \frac{k_6}{k_{12}}$$

Longitud del reactor adimensional:

$$\xi = \frac{Z}{L_R}$$

Tiempo de contacto:

$$t_{ref} = \frac{Z}{u_g}$$

Velocidad relativa:

$$\delta = \frac{u_s}{u_g}$$

De esta forma, al sustituir dichas variables en las ecuaciones obtenidas previamente se genera el modelo adimensional, obteniéndose un sistema de ecuaciones diferenciales no lineales:

El cambio de la fracción másica de cada pseudocomponente en función de la longitud adimensional del reactor.

$$\frac{dX_1}{d\xi} = -Da2[\hat{k}_{12} + \hat{k}_{13} + \hat{k}_{14} + \hat{k}_{15} + \hat{k}_{16}]X_1^2 \cdot e^{-\gamma\xi} \quad (6.18)$$

$$\frac{dX_2}{d\xi} = Da2[\hat{k}_{12}X_1^2 - (\hat{k}_{23} + \hat{k}_{24} + \hat{k}_{25} + \hat{k}_{26})X_2^2] \cdot e^{-\gamma\xi} \quad (6.19)$$

$$\frac{dX_3}{d\xi} = [Da2(\hat{k}_{13}X_1^2 + \hat{k}_{23}X_2^2) - Da1(\hat{k}_{34} + \hat{k}_{35} + \hat{k}_{36})X_3] \cdot e^{-\gamma\xi} \quad (6.20)$$

$$\frac{dX_4}{d\xi} = [Da2(\hat{k}_{14}X_1^2 + \hat{k}_{24}X_2^2) + Da1(\hat{k}_{34}X_3 - \{\hat{k}_{45} + \hat{k}_{46}\}X_4)] \cdot e^{-\gamma\xi} \quad (6.21)$$

$$\frac{dX_5}{d\xi} = [Da2(\hat{k}_{15}X_1^2 + \hat{k}_{25}X_2^2) + Da1(\hat{k}_{35}X_3 + \hat{k}_{45}X_4)] \cdot e^{-\gamma\xi} \quad (6.22)$$

$$\frac{dX_6}{d\xi} = [Da2^*(\hat{k}_{16}X_1^2 + \hat{k}_{26}X_2^2) + Da1^*(\hat{k}_{36}X_3 + \hat{k}_{46}X_4)] \cdot e^{-\gamma\xi} \quad (6.23)$$

El cambio de temperatura en las fases gas y solido a lo largo del reactor se representan de manera adimensional.

$$\frac{d\theta_g}{d\xi} = a1(\theta_s - \theta_g) \quad (6.24)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_s}{d\xi} = & -\{Da2^*[\beta_1(\hat{k}_{12} + \hat{k}_{13} + \hat{k}_{14} + \hat{k}_{15} + \hat{k}_{16})X_1^2 + \beta_2(\hat{k}_{23} + \hat{k}_{24} + \hat{k}_{25} + \hat{k}_{26})X_2^2] \\ & + Da1^*[\beta_3(\hat{k}_{34} + \hat{k}_{35} + \hat{k}_{36})X_3 + \beta_4(\hat{k}_{45} + \hat{k}_{46}X_4)]\} + a2(\theta_g - \theta_s) \\ & + a3Q_{evap} \end{aligned} \quad (6.25)$$

Condiciones iniciales.

$$X_n(0) = 1 \quad (6.26)$$

$$X_m(0) = 0 \quad m = 2,3,4,5 \quad (6.27)$$

$$X_6(0) = X_0(L_{reg}) \quad X_0(\xi = 1) \quad (6.28)$$

$$\theta_g(0) = \theta_{g,0} \quad (6.29)$$

$$\theta(0) = \theta_{s,0}(L_{reg}) \quad \theta_{s,0}(\xi = 1) \quad (6.30)$$

6.2. Modelado del regenerador

El regenerador es considerado la segunda unidad importante del convertidor de desintegración catalítica (FCC). El modelo para el regenerador está basado en el trabajo de López-Isunza (1992). Considerando al regenerador como un flujo pistón con recirculación, que consta de dos fases: burbuja y emulsión. Una fracción del flujo total es considerada como burbuja, donde se desprecia la cantidad de catalizador presente, el resto es considerado como emulsión que contiene a las partículas de catalizador. El contacto entre las fases provoca intercambio de gas, por lo que las concentraciones de cada fase se mezclan para generar una sola concentración salida. Este sistema de dos fases considera que en la burbuja se lleva a cabo una reacción de combustión homogénea y debido a la alta velocidad de flujo a través de esa fase se toma como flujo pistón. Para la fase de emulsión no se puede proponer un flujo pistón, ya que se observa un flujo axial.

Modelo cinético de la regeneración del catalizador

La cinética en el regenerador involucra las reacciones de combustión, donde el quemado de coque en el catalizador produce CO y CO₂.

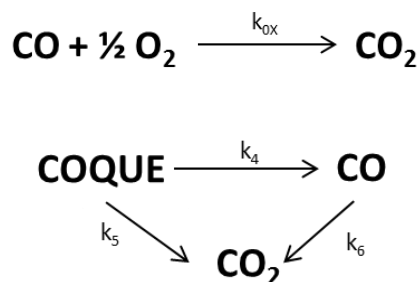


Figura 6.2. Esquema cinético para el regenerador (López – Isunza, 1992).

El estudio de la cinética de las reacciones del regenerador, permite el análisis de la cantidad de coque que entra al regenerador y la cantidad que es quemada, ya que esto permite generar el calor necesario para que se lleven a cabo las reacciones de desintegración dentro del riser y la recuperación de actividad del catalizador.

Modelo matemático

Las consideraciones para el modelo cinético en el regenerador son:

1. La formación del dióxido de carbono es promovida por los aditivos del catalizador en la reacción.
2. La cinética de oxidación del monóxido y el dióxido de carbono son diferentes tanto para la fase de burbuja como la de emulsión.
3. No se distingue entre la combustión de las diferentes clases de coque.

El regenerador opera en dos etapas: un lecho denso y un lecho diluido en la parte superior del reactor. Para el modelo partiremos de solo un lecho denso como un flujo pistón con recirculación interna para la fase de emulsión y el flujo pistón ideal para la de burbuja. Existen parámetros que permiten visualizar la operación y el estado en que está operando el regenerador y con ello observar el mezclado del regenerador. El parámetro de recirculación interna (R_{int}) y la cantidad de catalizador que se transfiere al reactor (C_{art}). Cuando la relación entre el parámetro de recirculación interna y la cantidad de catalizador transferido tiende a cero, se dice que se tiene un flujo pistón. Y cuando la relación tiende a infinito se tiene un comportamiento de un reactor continuo de tanque agitado.

Fase burbuja

Las concentraciones molares se describen mediante balances de masa, así como la distribución de temperatura a lo largo del regenerador por el balance de energía. En esta fase se encuentran el oxígeno, el monóxido y el dióxido de carbono.

$$v_b \frac{dX_{bO_2}}{dZ} = a_b(X_{eO_2} - X_{bO_2}) - 1/2 Da_2 k_{ox} X_{bCO} X_{bO_2} \quad (6.31)$$

$$v_b \frac{dX_{bCO}}{dZ} = a_b(X_{eCO} - X_{bCO}) - Da_2 k_{ox} X_{bCO} X_{bO_2} \quad (6.32)$$

$$v_b \frac{dX_{bCO_2}}{dZ} = a_b(X_{eCO_2} - X_{bCO_2}) - Da_2 k_{ox} X_{bCO} X_{bO_2} \quad (6.33)$$

$$v_b \frac{d\tau_b}{dZ} = a_{hb}(\tau_e - \tau_b) - Da_2 \beta_{6g} k_{ox} X_{bCO} X_{bO_2} \quad (6.34)$$

Aquí X_{bj} es la concentración adimensional de las especies en la fase burbuja. El parámetro v_b representa la relación de tiempos de residencia de la fase en el regenerador y del gasóleo en el riser. Z es la posición adimensional en el regenerador, y τ_e, τ_b representan las temperaturas adimensionales de la emulsión y la burbuja respectivamente.

Fase emulsión

En esta fase al igual que en burbuja, se encuentran oxígeno, monóxido y dióxido de carbono además del coque. Las concentraciones molares se representan mediante el balance de materia para cada especie. La temperatura de la fase de emulsión esta descrita a través del balance de energía.

$$v_e \frac{dX_{eO_2}}{dZ} = a_e(X_{bO_2} - X_{eO_2}) - [Da_1(k_4 + k_5)X_c + 1/2 Da_2 k_6 X_{eCO}]X_{eO_2} \quad (6.35)$$

$$v_e \frac{dX_{eCO}}{dZ} = a_e(X_{bCO} - X_{eCO}) - [Da_1 k_5 X_c - Da_2 k_6 X_{eCO}]X_{eO_2} \quad (6.36)$$

$$v_e \frac{dX_{eCO_2}}{dZ} = a_e(X_{bCO_2} - X_{eCO_2}) + [Da_1 k_5 X_c + Da_2 k_6 X_{eCO}]X_{eO_2} \quad (6.37)$$

$$v_e \frac{dX_c}{dZ} = -Da_1(K_4 + k_5)X_cX_{eO_2} \quad (6.38)$$

$$v_e \frac{dX_{\tau_e}}{dZ} = a_{he}(\tau_e - \tau_b) + [Da_1(\beta_4k_4 + \beta_5k_5)X_c + Da_2\beta_6k_6X_{eCO}]X_{eO_2} \quad (6.39)$$

Las condiciones iniciales adimensionales para ambas fases son:

$$Z = 0 \quad (6.40)$$

$$X_{bO_2}(0) = X_{bO_2}^\circ \quad (6.41)$$

$$X_{bCO}(0) = X_{bCO_2}(0) = 0 \quad (6.42)$$

$$X_{eO_2}(0) = X_{eO_2}^\circ \quad (6.43)$$

$$X_{eCO}(0) = X_{eCO_2}(0) = 0 \quad (6.44)$$

$$X_c(0) = X_c^\circ = \frac{X_c(L_{reg}) * R_{int} + Y_c(L_{riser}) * C_{art}}{R_{int} + C_{art}} \quad (6.45)$$

$$\tau_e = \tau_b^\circ \quad (6.46)$$

$$\tau_e = \tau_e^\circ(L_{riser}) \quad (6.47)$$

Las condiciones iniciales de los dos sistemas están conectadas, debido a que el catalizador se mantiene recirculando. X_c es la cantidad de coque y τ_e es la temperatura del catalizador en la entrada del regenerador, estas corresponden a las condiciones de salida del riser. De igual manera la cantidad de coque en el catalizador Y_c y τ_s° la temperatura de este que entran al riser, corresponden a las condiciones de salida del regenerador.

El modelo adimensional del regenerador utiliza las variables siguientes:

Composición adimensional:

$$X_{b,j} = \frac{X_{b,j}}{X_{O_2}^0}; X_{e,i} = \frac{X_{e,i}}{X_{O_2}^0}$$

Temperatura adimensional:

$$\tau_e = \frac{T_e}{T_g^0}; \tau_b = \frac{T_b}{T_g^0}$$

Constantes cinéticas adimensionales:

$$\hat{k}_{i,j} = \frac{k_{i,j}}{k_4} \quad i = b, e ; j = 4, 5, 6$$

Longitud del reactor adimensional:

$$Z = \frac{Z}{L_{reg}}$$

Grupos adimensionales y correlaciones:

$$\rho_{gas} = \frac{PM \cdot P_{riser}}{R \cdot T_{alim}} \quad (6.48)$$

$$u_{gas} = \frac{F_{gasoleo}}{\rho_{gas} \cdot A_{riser}} \quad (6.49)$$

$$\rho_B = \frac{C_{atr}}{u_s \cdot A_{riser}} \quad (6.50)$$

$$\varepsilon = \frac{\rho_{gas}}{\frac{F_{gasoleo}}{\rho_{gas}} + \frac{C_{atr}}{\rho_{solido}}} \quad (6.51)$$

$$S_{vel} = \frac{u_{solido}}{u_{gas}} \quad (6.52)$$

$$u_b = 0.226 * \sqrt{D_b} \quad (6.53)$$

$$u_e = \frac{C_{atr} + R_{int}}{\rho_B' \cdot \varepsilon_s \cdot (1 - \varepsilon_b) \cdot A_{reg}} \quad (6.54)$$

$$Q_{evap} = \frac{\varepsilon \cdot \rho_{gas} \cdot L_{riser} \cdot Kg \cdot \Delta H_{vap}}{\rho_B \cdot Cp_s \cdot u_s \cdot T_{reg}} \quad (6.55)$$

Números de Damkhöler:

$$Da1 = \frac{\rho_B k_{12}^\circ L_R}{\varepsilon u_g} \quad (6.56)$$

$$Da2 = \frac{\rho_B \rho_g k_{12}^\circ Y_1^\circ L_R}{u_s} \quad (6.57)$$

$$Da1^* = \frac{k_{12}^{\circ} L_R}{u_s} \quad (6.58)$$

$$Da2^* = \frac{\rho_g k_{12}^{\circ} Y_1^{\circ} L_R}{u_s} \quad (6.59)$$

$$a1 = \frac{h_{av} L_R}{\varepsilon u_g \rho_g C p_g} \quad (6.60)$$

$$a2 = \frac{h_{av} L_R}{u_s \rho_g C p_s} \quad (6.61)$$

$$a3 = \frac{L_R}{(1 - \varepsilon) u_s \rho_s C p_s T_0} \quad (6.62)$$

$$\beta_i = Da2^* \frac{(\Delta H r)_m}{\rho_B C p_s T_0} \quad (6.63)$$

$$\beta_j = \frac{(\Delta H r)_j C_{bO2}}{\rho_B' C p_s T_0} \quad (6.64)$$

$i = N^{\circ} \text{ reacciones } j = 4,5,6$

7. Reproducción del modelo cinético.

La solución numérica del problema se obtuvo por el método Runge-Kutta de 4° orden. El método es confiable, y aunque este sistema presente problemas de rigidez, Matlab cuenta con herramientas que permiten una mejor solución numérica. La reproducción del modelo cinético se llevará a cabo en estado estacionario, aplicado a dos tipos diferentes tipos de cargas en la alimentación, una convencional y una hidrotratada previamente (Tabla 7.1). Esto con el fin de determinar el rendimiento y la calidad de los productos en el proceso de desintegración catalítica, permitiendo predecir las regiones de operación donde se obtienen los mayores rendimientos a gasolina. Para llevar a cabo la simulación se cuentan también con las variables de proceso (Tabla 7.2) así como los datos cinéticos necesarios para la reproducción del modelo (Tablas 7.3 y 7.4).

Tabla 7.1. Comparación de las cargas de alimentación para la simulación.

Tipo de gasóleo	Gasóleo convencional	Gasóleo hidrotratado
SG. 20/4 °C	0.916	0.871
°API	22.45	30.53
Destilación ASTM D-1160		
TIE, °C	244	251
5% Vol. °C	323	334
10% Vol. °C	351	360
30% Vol. °C	4069	407
50% Vol. °C	437	437
70% Vol. °C	467	466
90% Vol. °C	506	507
TFE, °C	539	557
Peso molecular, Daltons	389	430
Carbón Conradson %peso	0.22	0.03
Índice de refracción, 0/20	1.5157	1.4832
Metales		
Fierro, ppm	0.9	0.1
Vanadio, ppm	0.7	0.2
Níquel, ppm	0.3	0.1
Otros heteroátomos		
Azufre, % peso	2.06	0.06
Nitrógeno básico, ppm	320	150
Nitrógeno Total, ppm	1140	500
Distribución de carbonos:		
Aromáticos, % peso	25.21	9.62
Naftenos, % peso	10.57	24.84
Parafinas, % peso	64.22	65.54

Tabla 7.2. Condiciones de operación del convertidor de desintegración catalítica de gasóleos FCC.

Condición de operación	Valor
Carga fresca, B/D	40,000
Temperaturas, ° C	
Carga precalentada o de alimentación	338
Salida del Riser	527
Salida del regenerador	657
Presiones, bar	
Reactor	2.65
Regenerador	3.19
Relaciones	
Circulación de catalizador (Ton/min)	25
Catalizador/Carga fresca (C/O) (peso/peso)	6.8
Flujo de aire (Kg/s)	48.9
α Parámetro de desactivación(seg ⁻¹)	0.6
Tiempo de residencia (seg)	5-10
Longitud del Riser (m)	30
Diámetro del Riser (m)	0.8
Diámetro de partícula (m)	6.0 x 10 ⁻⁵
Cp solido (cal/g °K)	0.32
Cp gasóleo (cal/g °K)	0.59
Cp regenerador (cal/g °K)	0.28
Densidad del catalizador Kg/m ³	1800
Longitud del regenerador (m)	8.1
Diámetro del regenerador (m)	5.2
Diámetro de partícula (m)	6.0 x 10 ⁻⁵

Tabla 7.3. Parámetros cinéticos para el Riser[*(m³)²/kg_{cat}·kg_n·seg)(**m³_{gas}/kg_{cat}·seg)].

Reacción	Reacción	K ₀	EA(kcal/g)	$\Delta H_{\text{reacción}}$ (kcal/kg)
1-2	GOV-ACL	590*	10.5	80
1-3	GOV-GA	13850**	11.9	60
1-4	GOV-OLE	5600**	12.9	55
1-5	GOV-GLP	700	15	40
1-6	GOV-COQUE	3600	17.5	50
2-3	ACL-GA	900	12.9	70
2-4	ACL-OLE	1000	13.5	65
2-5	ACL-GLP	5000	14.7	58
2-6	ACL-COQUE	3800	15	44
3-4	GA-OLE	2050	10.5	64
3-5	GA-LPG	19000	13.2	59
3-6	GA-COQUE	15000	16.2	52
4-5	OLE-GLP	19500	11.5	40
4-6	OLE-COQUE	30000	12	45

Tabla 7.4. Parámetros cinéticos para el regenerador.

Numero de reacción	Reacción	K_0	EA(kcal/g)	$\Delta H_{\text{reacción}}$ (kcal/kg)
K_4	COQUE-CO	1.9×10^7	37.5	12220
K_5	COQUE-CO ₂	6.77×10^4	16.4	16520
K_6	CO-CO ₂	4.27×10^5	24	15600
K_{ox}	CO-CO ₂ (ox)	5.6×10^4	27	

7.1. Rendimiento a productos

En las Figuras 7.1 y 7.2 se muestra la reproducción del modelo para ambas cargas de alimentación. Las reacciones de desintegración catalítica se llevan a cabo principalmente en los primeros 5 metros del Riser. Modelos de la literatura como son el de Araujo (2000) y el de Ramírez (2002) cuentan con perfiles similares en dirección axial del reactor. Existe un comportamiento proporcional en la producción de gasolina y el consumo de gasóleo, por lo que la gasolina tiene un perfil de generación más alto que los otros productos, esto es visible en ambas simulaciones. El gasóleo virgen produce hasta un 56% peso de gasolinas, mientras que el gasóleo hidrotratado presenta rendimientos de 68%. Otros modelos cinéticos como son Sadeghzadeh Ahari(2008), Mehran Heydari(2010) y Mehran (2010) son modelos cinéticos en los cuales el comportamiento axial de los productos se lleva a cabo de manera proporcional a lo largo del reactor, tomando en cuenta de que los reactores utilizados tienen más de 30 m de longitud. Sin embargo estos modelos solo incluyen el modelado en el Riser, sin tomar en cuenta el regenerador del catalizador. Cabe mencionar que los reactores de desintegración catalítica pueden presentar infinidad de comportamientos hidrodinámicos debido a la naturaleza multicomponente del proceso.

El comportamiento proporcional en la producción de gasolina y el consumo de gasóleo muestra como a partir de la aparición de la gasolina, los demás productos aparecen cuando esta comienza a consumirse. El aceite cíclico pesado alcanza su máximo valor muy rápidamente, al mismo tiempo que la gasolina. Esto debido a que esta primera reacción se lleva acabo muy rápidamente donde el aceite cíclico ligero se comporta como un intermediario hacia la evolución de la gasolina y los demás productos (Araujo, 2000). Por lo tanto los productos primarios alcanzan su máximo rendimiento y empiezan a romperse hacia los más ligeros.

El modelo permite visualizar que utilizando carga hidrotratada se obtienen mejores rendimientos a gasolina y a los demás productos, además de menor producción en el coque y mayor conversión en el gasóleo (Figura 7.5). Además de los cambios en las condiciones de operación, los rendimientos de productos se modifican notablemente, disminuyendo la producción de ACL y aumentando sustancialmente el rendimiento a gasolina. Esta integración del sistema hidrotratamiento-FCC, generaría mayor rentabilidad económica que operar gasóleo virgen. Cabe notar que será necesario determinar el impacto que tendría éste cambio de carga en la fraccionadora principal pues un incremento en el volumen de productos ligeros demandará mayor capacidad en los platos, requiriendo a su vez ajuste en la operación de la sección de separación.

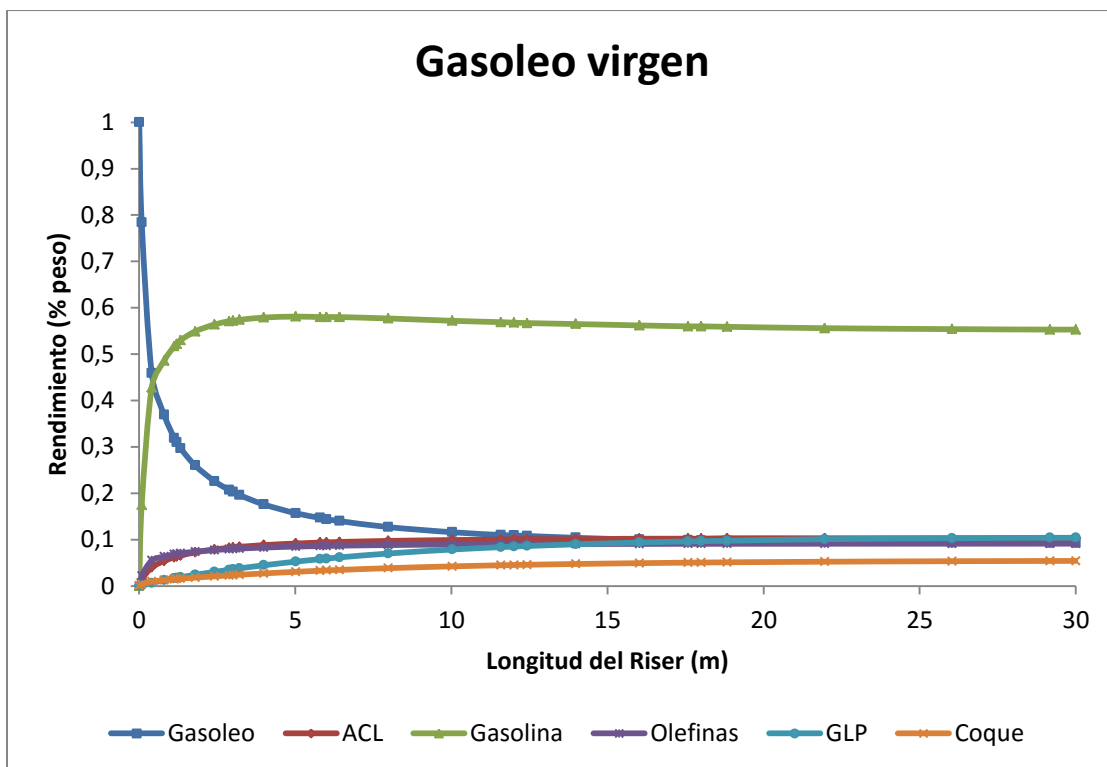


Figura 7.1. Rendimiento de productos para un gasóleo virgen.

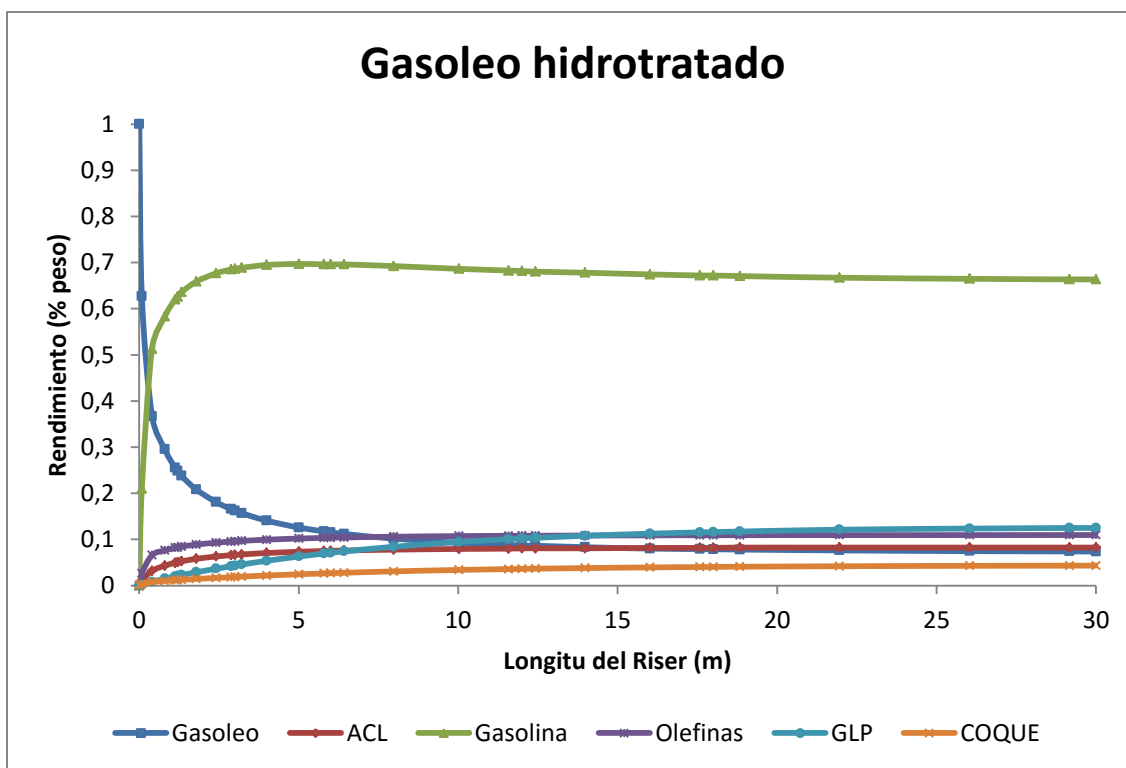


Figura 7.2. Rendimiento de productos para un gasóleo hidrotratado.

El incremento sustancial en la gravedad API es provocado por el aumento de la cantidad de moléculas parafínicas de cadena larga, esto se observa en la distribución de carbones, en ambas cargas donde las parafinas aumentan, los naftenos prácticamente se mantienen constantes y los aromáticos se reducen, con esta nueva distribución de carbones da como resultado una carga más desintegrable, que aumenta el rendimiento de ligeros y gasolina, y por otra parte disminuye el rendimiento de fondos y ACL. El cambio en la distribución de hidrocarburos depende de la severidad del hidrotratamiento.

7.2. *Análisis de sensibilidad paramétrica*

La naturaleza de la carga, ya sea parafínica o refractaria así como el contenido de contaminantes presentes en la misma, afectan directamente las variables de operación, rendimiento y calidad de productos en la unidad, siendo esta variable la que rige el comportamiento de la unidad; por ejemplo, una carga de residuo atmosférico cuya naturaleza sea refractaria, con baja gravedad API y con gran contenido de contaminantes, provocara temperaturas altas de regeneración, gran cantidad de carbón en el regenerador, disminución en la actividad del catalizador y un menor rendimiento a productos ligeros y gasolina, aumentando el rendimiento de las fracciones pesadas, además de obtener productos con alto contenido de azufre (Figura 7.5).

Temperatura de alimentación

Al bajar la temperatura de la alimentación al riser, se requiere aumentar la circulación de catalizador para lograr la temperatura especificada de salida del riser, provocando el incremento de la relación catalizador/aceite, aumentando de esta manera la conversión. (Figuras 7.3 y 7.4); aunque este aumento no es tan significativo comparado por el producido al aumentar la temperatura del riser. La producción de gasolina aumenta considerablemente a medida que la temperatura de alimentación crece, teniendo mayor producción en el intervalo de 350° C a 400° C, mientras el coque presenta su mayor producción en el intervalo 300° C-350° C (Figura 7.6). Una disminución de temperatura de carga tiene mayor efecto en la producción de coque porque al reducir el calor suministrado por la carga al riser, requiere un aumento del calor en el catalizador circulante; este aumento en la cantidad de coque provoca un aumento en la temperatura de los lechos del regenerador. El precalentamiento de la carga depende de la configuración del tren de calentamiento de la unidad; la principal fuente del calentamiento de la carga proviene de las corrientes de fondos de la fraccionadora (ACL y fondos), así como de equipos auxiliares, tales como intercambiadores de calor con otras corrientes de proceso o calentadores a fuego directo.

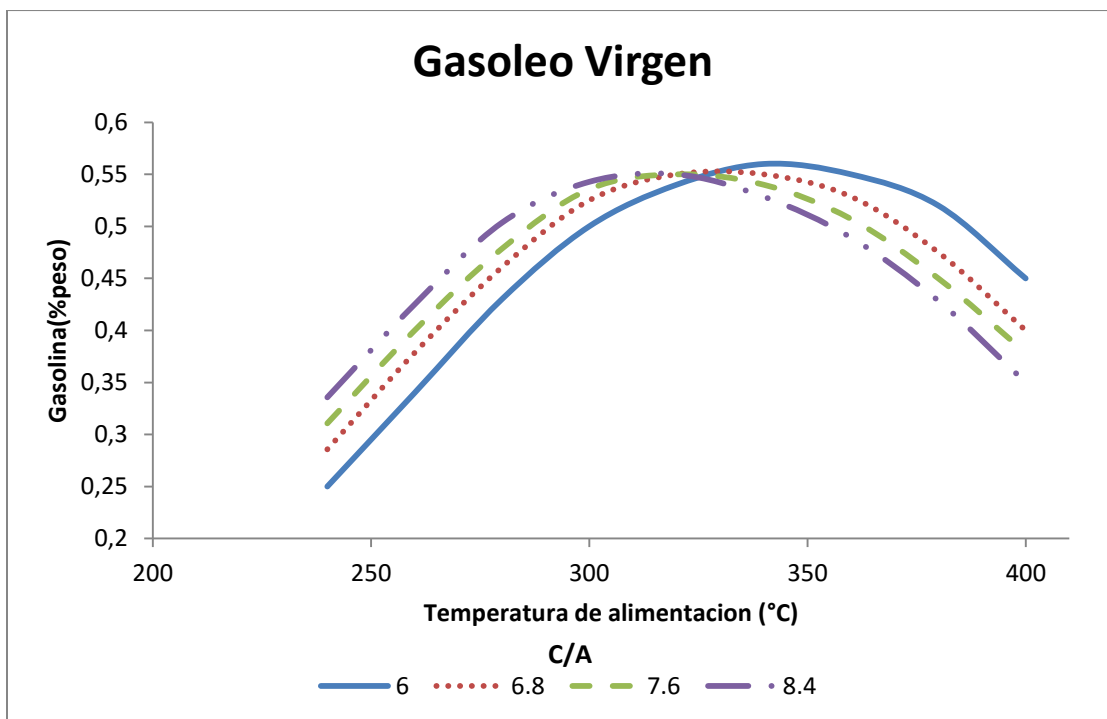


Figura 7.3. Rendimiento de gasolina para una carga de gasóleo virgen en función de la temperatura a diferentes relaciones de catalizador/aceite.

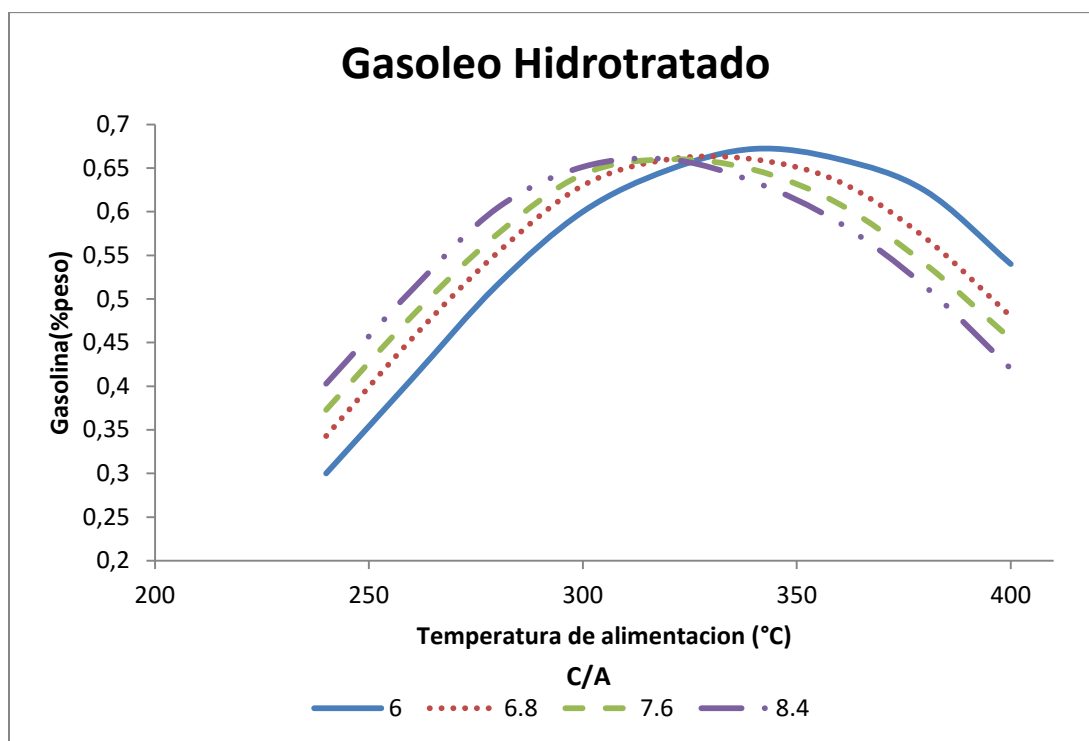


Figura 7.4. Rendimiento de gasolina para una carga de gasóleo virgen en función de la temperatura a diferentes relaciones de catalizador/aceite.

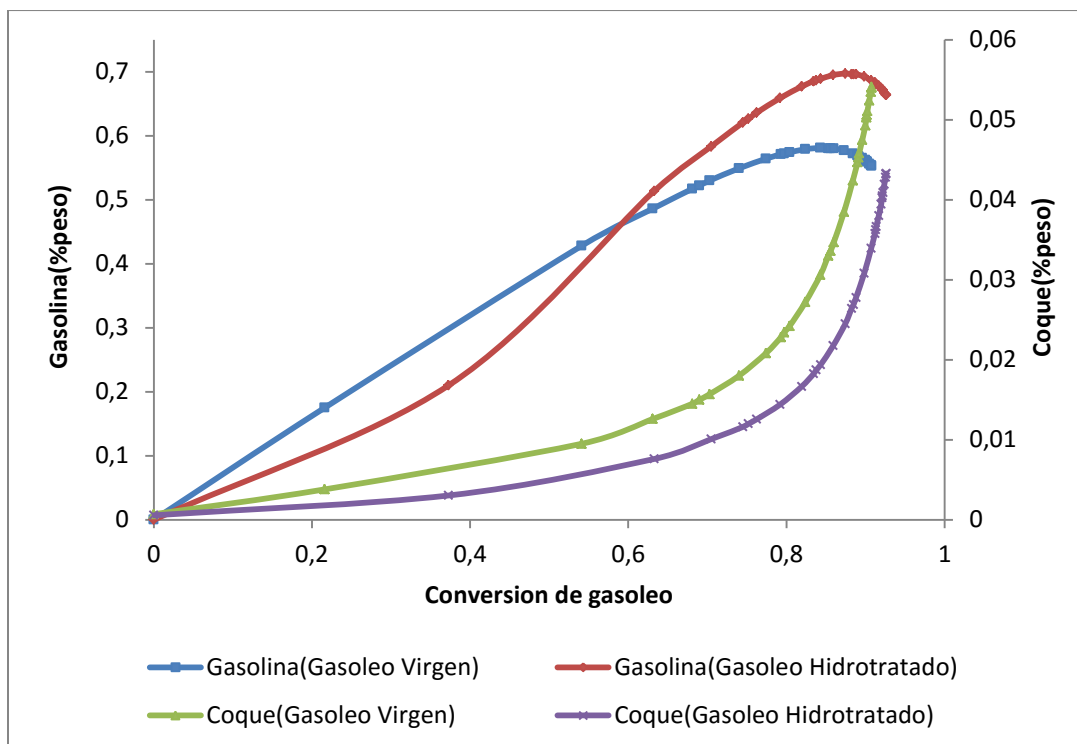


Figura 7.5. Rendimiento de gasolina y coque en función de la conversión de gasóleo.

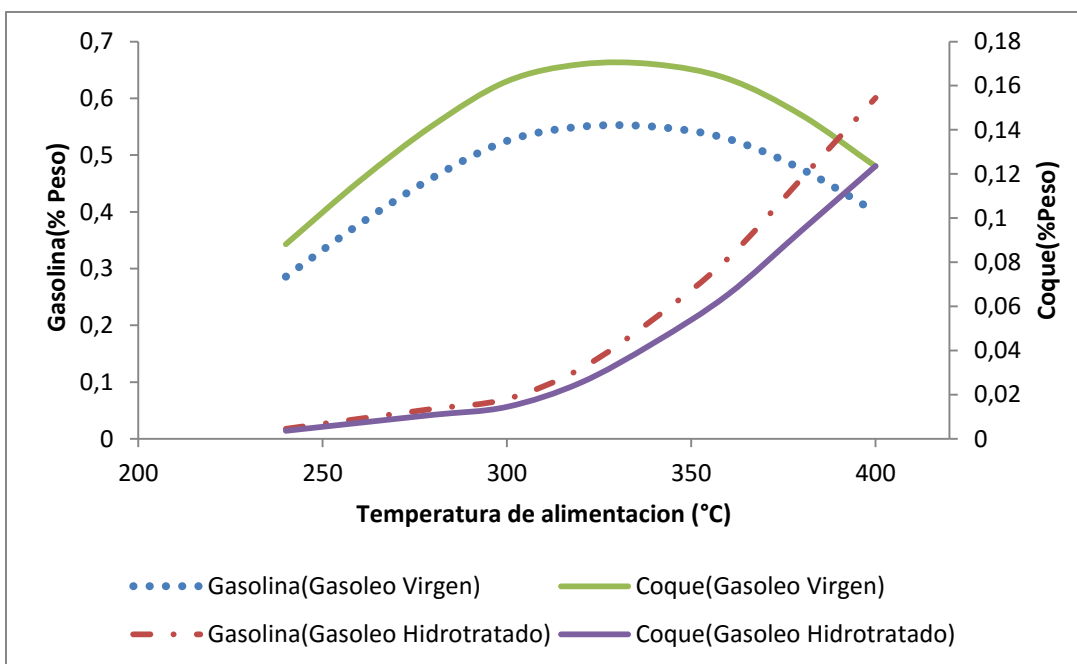


Figura 7.6. Efecto de la temperatura de alimentación en el rendimiento de gasolina y coque para diferentes cargas de alimentación.

Relación catalizador/aceite

Un cambio en la temperatura de precalentamiento causara un cambio en la relación catalizador/aceite a temperatura constante de reacción. El precalentamiento de la carga se obtiene por intercambio de calor con aceite decantado que sale a tanques, reflujo de aceite cíclico pesado, reflujo de lodos del fondo fraccionadora y un calentador de carga a fuego directo. Una variación en la temperatura de la cama catalítica del regenerador hará que cambie la relación catalizador/aceite a temperatura de reacción constante. Disminuyendo la temperatura del regenerador se aumentara la relación catalizador/aceite porque cada libra de catalizador llevara menos calor al aceite y el calor total necesario es constante.

En general, los siguientes son los efectos de un incremento en relación catalizador/aceite, manteniendo conversión y actividad de catalizador constantes:

1. Aumento en el rendimiento a coque (Figura 7.7 y 7.8).
2. Disminuye el rendimiento a hidrogeno y gas seco
3. Disminuye el rendimiento a butano y a líquidos.
4. Poco cambio en el rendimiento a gasolina y en el número de octano.

Al aumentar la relación catalizador/aceite, existe mayor contacto entre el catalizador y la carga. Al utilizar la carga hidrotratada se obtiene mayor rendimiento a productos ligeros y gasolina y mucho menor rendimiento a ACL (Figura 7.2). Esto tiene sustento dado la menor cantidad de moléculas de carbonos aromáticos en la carga HDT, dichos aromáticos son moléculas refractarias es decir que no reaccionan las cuales conforman el ACL.

Al procesar una carga hidrotratada el regenerador está demandando más energía debido a la menor cantidad de coque en el catalizador gastado (Figura 7.9). Una combustión completa libera más calor que una combustión parcial. Más aún estos efectos de demanda energética de la unidad FCC obligaran un incremento de la circulación del catalizador y por tanto un incremento correspondiente de la relación catalizador/aceite, debido a la menor cantidad de coque que genera la carga hidrotratada, es muy importante hacer notar que las unidades FCC trabajan a coque constante.

$$\Delta Coque = \frac{\text{Rendimiento de coque}}{\text{Relacion } \frac{\text{Catalizador}}{\text{Aceite}}} \quad (7.1)$$

Una carga hidrotratada, al generar menor rendimiento a coque, provocara que la unidad aumente la relación catalizador/aceite, para mantener ese $\Delta Coque$ constante. Para ello se requiere aumentos en la circulación de catalizador y en la relación catalizador/aceite. Al haber menor cantidad de coque en el catalizador gastado, el calor por la combustión del mismo disminuye lo que requiere el aumento de la relación catalizador/aceite, evitando así el enfriamiento del regenerador. Cabe mencionar que al procesar cargas hidrotratadas, estas producen suficiente coque catalítico para facilitar ese $\Delta Coque$ constante.

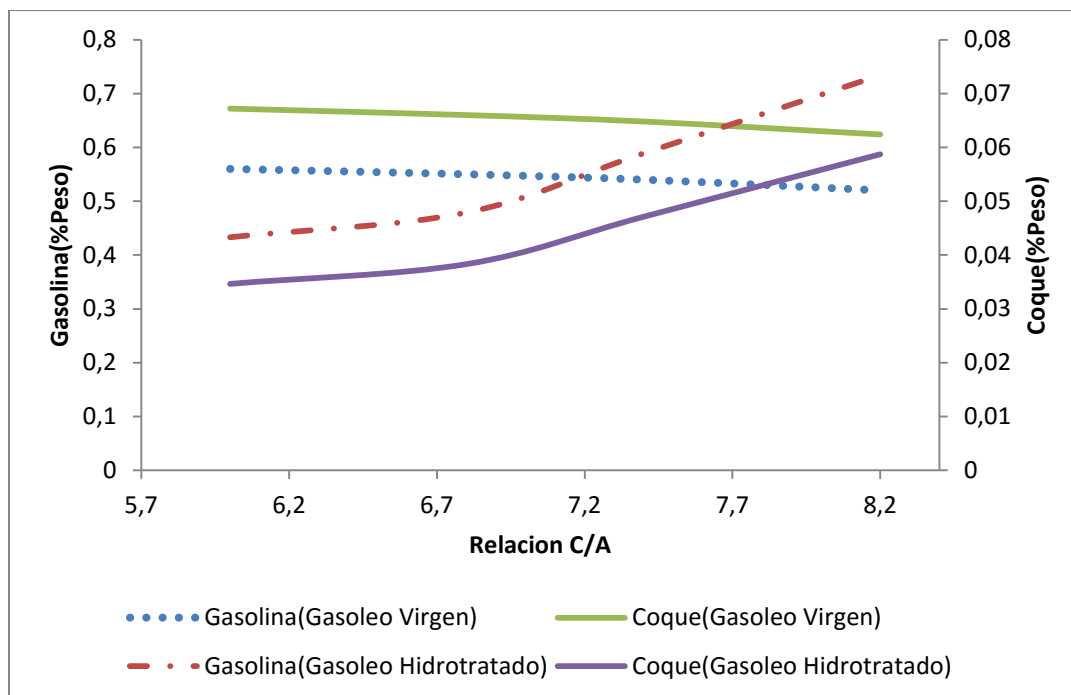


Figura 7.7. Rendimientos de gasolina y coque en función de la relación de catalizador/aceite a diferentes tipos de carga de alimentación.

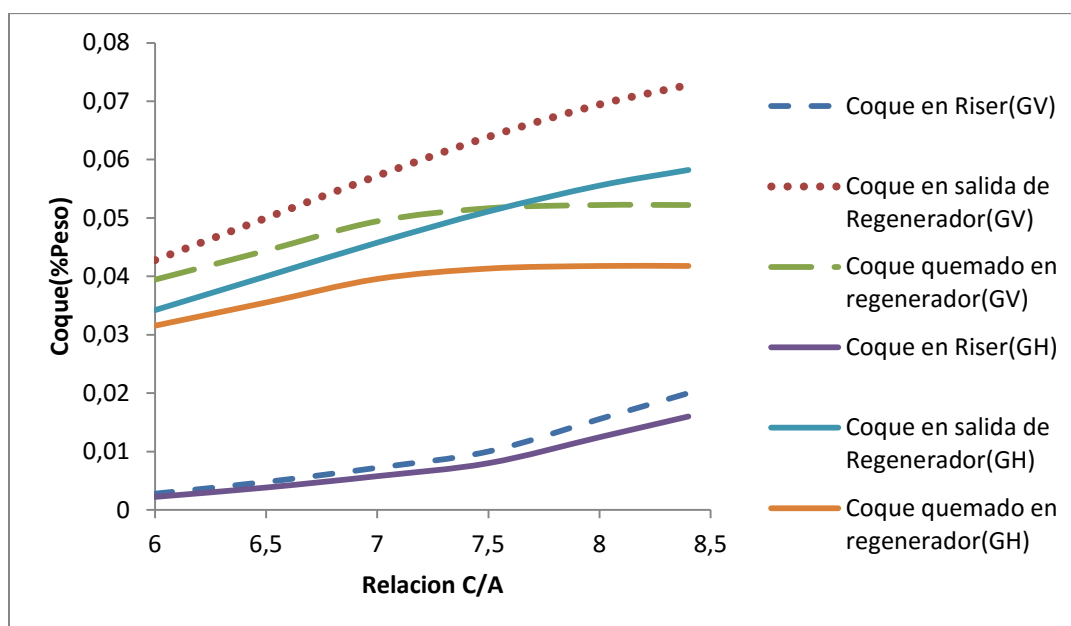
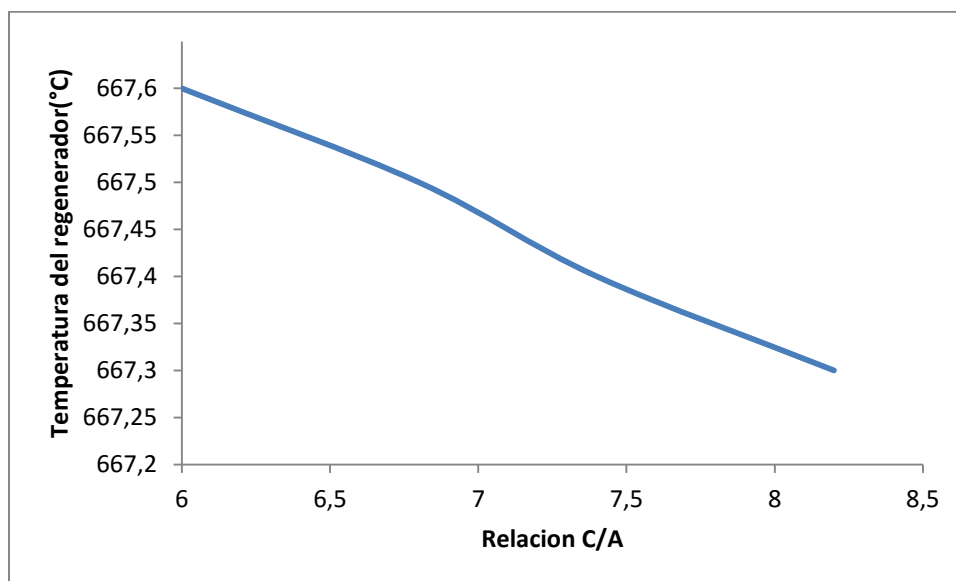


Figura 7.8. Rendimientos de coque en función en la relación de C/A en diferentes cargas de alimentación.

a)



b)

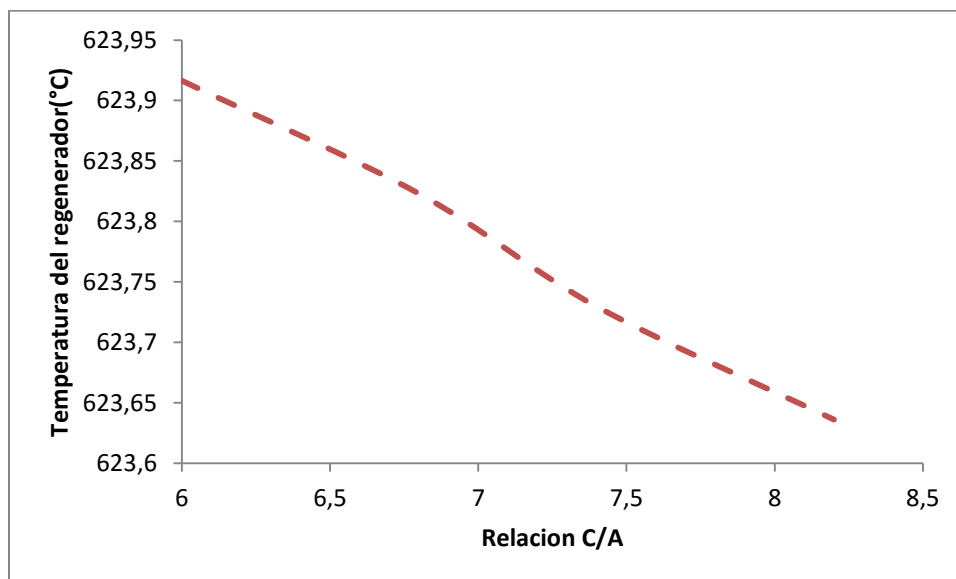


Figura 7.9. Temperatura del regenerador en función de la relación C/A. a) Gasóleo virgen. b) Gasóleo hidrotratado.

7.3. Análisis del impacto de las variables de operación

A partir de los resultados obtenidos de la sustitución gradual de la carga convencional por gasóleo hidrotratado, se observan cambios en las siguientes variables.

- Enfriamiento de la temperatura del regenerador.
- Aumento en la relación catalizador /aceite.
- Incremento de la conversión.
- Disminución en el rendimiento de ACL y Fondos.

Para que en la unidad de desintegración catalítica de gasóleos pueda tratar a los gasóleos hidrotratados es necesario modificar las condiciones de operación de manera eficiente. La simulación ofrecen elementos para proponer los lineamientos de operación específicos encaminados a garantizar el procesamiento de cargas hidrotratadas sin requerir cambios en el equipo.

Estas simulaciones también han sido efectuadas conservando a las propiedades del catalizador actual, aunque un cambio en la formulación del catalizador a mediano plazo sería recomendable, sobre todo considerando un catalizador diseñado para producir más coque catalítico, es decir con un incremento en el contenido de tierras raras, así como la actividad y configuración estructural de la matriz podría incrementar la flexibilidad de la unidad sabiendo de antemano que las tierras raras incrementan el delta de coque del catalizador(variable que disminuye con la carga hidrotratada) y que pueden reducir ligeramente el azufre de la gasolina a través de evitar el mecanismo de la recombinación de las olefinas con el ácido sulfhídrico.

A partir de los resultados obtenidos de la simulación las variables del proceso analizar son las siguientes:

- Vapor de agotamiento.
- Recirculación de fondos.
- Temperatura de reacción.
- Temperatura de precalentamiento de carga.
- Flujo de aire del regenerador.

Vapor de agotamiento: Es el encargado de remover los hidrocarburos incluidos en la estructura porosa del catalizador, afectando la circulación de catalizador, la relación catalizador /aceite y la temperatura del regenerador. Al reducir el vapor de agotamiento, el despojamiento de los hidrocarburos ocluidos en el catalizador, tienden a condensar y propiciar la formación de coque, esto conlleva a que se eleve la temperatura del regenerador. Al haber más energía en el regenerador, la unidad demanda menos cantidad de catalizador circulante, por lo que la circulación de catalizador y la relación catalizador/aceite se notan disminuidas.

Circulación de fondos: Los fondos de la fraccionadora, son el producto del convertidor de desintegración catalítica con mayor contenido de carbón residual, incrementan el carbón residual en la carga, por lo que esto suministra mayor cantidad de coque, el cual al ser quemado en el regenerador eleva la temperatura del mismo y disminuye la circulación de catalizador.

El reciclo de fondos es una opción viable para compensar el déficit de coque que se tiene al procesar una carga hidrotratada, aunque esta acción no tenga un impacto tan importante desde el punto de vista operativo como la disminución del vapor de agotamiento.

Temperatura de reacción: Esta variable técnicamente es la más factible de cambiar por el operador de la unidad. La temperatura de reacción se alcanza al ponerse en contacto el catalizador regenerado con la carga del riser. La temperatura de reacción en el riser se puede establecer de manera manual o con control de cascada, que abre o cierra la válvula tapón del catalizador regenerado para regular la cantidad de catalizador caliente que entra en el riser y elevar así la transferencia de calor hacia la carga. Esta manera de cambiar la temperatura de reacción cambia la velocidad de circulación de catalizador y por lo tanto la relación de catalizador/aceite.

Al incrementar la temperatura del riser se favorece la conversión, ya que las reacciones de desintegración son endotérmicas y estas se ven favorecidas al incrementarse la temperatura de reacción, esto aunado con una mayor circulación de catalizador el cual genera mayor cantidad de contacto de catalizador con la carga, incrementando la conversión y con ello incrementa la formación de coque catalítico. Esto provoca el aumento de la temperatura del regenerador.

Temperatura de precalentamiento de carga: El precalentamiento de la carga depende de la configuración del tren de calentamiento de la unidad; la principal fuente de calentamiento de la carga proviene de las corrientes de fondos de la fraccionadora (ACL y fondos), así como de equipos auxiliares, tales como intercambiadores de calor con otras corrientes de proceso o calentadores a fuego directo como se había mencionado anteriormente. Al incrementar la energía suministrada por el aumento del precalentamiento de carga, la unidad disminuye la cantidad de catalizador circulante para contrarrestar dicho efecto; al haber menor cantidad de catalizador circulante la temperatura del regenerador disminuye ligeramente, ya que el efecto del aumento de la temperatura de precalentamiento no es muy importante para este caso.

Flujo de aire al regenerador: El procesamiento de una carga hidrotratada demanda una combustión completa en el regenerador, es decir sin CO y mayor cantidad de O₂ y CO₂ en los gases de combustión; esta demanda en la combustión es debido a los requerimientos energéticos en el regenerador. Para ello es necesario manejar mayor flujo de aire al regenerador.

Es necesario realizar las siguientes acciones operativas para estabilizar la unidad de desintegración catalítica para garantizar la operación con gasóleos hidrotratados.

- Disminuir del flujo de vapor de agotamiento.
- Incrementar la recirculación de fondos al riser.
- Aumentar la temperatura de precalentamiento de la carga.

7.4. Recomendaciones operativas

- No se debe disminuir la temperatura del riser por debajo de 520 °C al realizar el cambio de carga, ya que esto tendría como consecuencia la disminución del octano en la gasolina. Se recomienda mantener/aumentar esta temperatura, y modificar el vapor de agotamiento, el reciclo de fondos y la temperatura del precalentamiento de carga.
- Aumentar el vapor de dispersión de carga, ya que con esto se disminuye la circulación de catalizador y esto permite aumentar la caída de presión, en caso de que se vea modificada debido a la expansión volumétrica producida por el mayor rendimiento de ligeros.
- Se recomienda aumentar la capacidad de precalentamiento de carga, siempre y cuando no rebase una temperatura donde se puede producir la coquización de la carga. Este aumento se puede lograr intercambiando mayor energía con las corrientes de fondo y ACL, o en su defecto instalar un calentador a fuego directo que suministre dicha carga. Al aumentar a 220° C, se ayudará a disminuir la temperatura de reacción un poco más o disminuir en menor medida el flujo de vapor de agotamiento.
- Verificar la capacidad de las bombas de alimentación, ya que debido al cambio de las propiedades de la carga por más ligera, puede provocar que estas caviten o se vea afectada su eficiencia.
- En cuanto a la fraccionadora principal, aunque no fue uno de los alcances de este estudio, se deberá de verificar la operación de la misma pues con el incremento en el volumen de efluente del reactor, esto podría sobrepasar la capacidad de diseño y se podría tener inundamiento en los platos lo cual conlleva a un desequilibrio en el perfil de temperaturas afectando a las torres de recuperación de vapores.

8. Formulación del problema de optimización

La optimización dentro de la desintegración catalítica de gasóleos puede enfocarse en la velocidad de la alimentación y/o la conversión en la unidad, mediante la utilización de la mayor cantidad de restricciones posibles, cambios en la calidad de alimentación, condiciones ambientales o las demandas del mercado. Las unidades de desintegración catalítica de gasóleos FCC brindan un gran incentivo económico, por lo tanto se hacen funcionar con una variable serie de restricciones. La optimización permite superar estas limitaciones. La rentabilidad operativa dentro de la unidad FCC se maximiza cuando esta se encamina al mismo tiempo contra las múltiples restricciones con las que cuenta. El principal objetivo de la optimización de la unidad FCC es aumentar el margen de beneficio de la refinería, lo que generalmente significa:

- Aumentar o reducir la capacidad de carga.
- Incrementar o reducir la relación de adición de catalizador fresco.
- El uso de catalizador de equilibrio para reducir las impurezas del catalizador.
- Procesamiento de materia prima de menor calidad.
- Incrementar o reducir la temperatura de precalentamiento de la carga.
- Ajustar la temperatura de desintegración.
- Disminuir o en otros casos incrementar la temperatura del lecho del regenerador.
- Incrementar o reducir los flujos de vapor que pasan por el reactor.
- Minimizar la presión del reactor.
- Reducir o incrementar el inventario catalítico en el riser y el regenerado.
- Usar corrientes de recirculación cuando el riser está limitado por la velocidad de alimentación fresca.
- Usar aditivos de catalizador apropiados.
- Ajustar el gas húmedo en la succión y descarga del compresor.
- Ajustar las temperaturas de la columna de destilación principal tanto para domo como para fondos.
- Ajustar el catalizador gastado y regenerador mediante la válvula diferencial de presiones.

Un adecuado ejercicio de optimización debe considerar los efectos de la carga de alimentación, catalizador, condiciones de operación, hardware mecánico, cuestiones ambientales y la capacidad de la refinería para procesar diferentes relaciones de alimentación productos adicionales y de calidad. La optimización requiere algunos elementos para determinar “donde se encuentra”, o sea restricciones, dentro de las que se incluyen:

- Balances de masa, general y por componente.
- Balance de calor del reactor/regenerador.
- Balance de hidrógeno.
- Balance de azufre.
- Presiones reactor/regenerador.
- Balance de utilidad.
- Evaluación de la interacción entre calidad de la alimentación, propiedades del catalizador y condiciones de operación.
- Modelado de la columna de destilación principal y la planta de recuperación de vapores.

Si el objeto de la optimización es el manejo de alimentaciones más pesadas, puede ser necesario el uso de simulaciones de prueba con alimentaciones pesadas en etapas. El siguiente paso es identificar el incremento de valor en:

- Relación de la carga fresca.
- Cada producto de la unidad FCC.
- Números de octano y cetano.
- Cuestiones de calidad de otros productos.

Con esta información las limitaciones de operación pueden ser identificadas y el valor obtenido puede ser evaluado.

La optimización de la operación de la unidad de desintegración catalítica de gasóleos está motivada por grandes incentivos económicos. Si se aumenta la producción de gasolina las ganancias extras de una industria crecen considerablemente. Una elevación del 1% en la conversión puede dar lugar a más de 1.5 millones de dólares de ganancias extras (3.5 actuales), para una unidad típica de FCC que procesa 50,000 barriles diarios (Lee y Kulegman, 1973; Wollanston *et al.*, 1975; Krishna y Parking, 1985).

La unidad de desintegración catalítica de gasóleos es un proceso multivariable, no lineal con varias constantes operacionales que limitan las tasas de producción, por lo que la idea del uso de la optimización es adecuada. Existen diferentes estudios en la literatura sobre la optimización de la unidad FCC en los cuales se añade complejidad, incorporando factores que afectan de manera directa la operación de la planta. Dicha operación y el rendimiento de los productos están fuertemente influenciados por la configuración del funcionamiento de la unidad. Sin embargo existen factores externos como son la adición de aditivo ZSM-5, el cual afecta el rendimiento de los productos significativamente. La utilización del ZSM-5 mejora la desintegración de los hidrocarburos lineales de bajo octanaje de la gasolina en olefinas ligeras. Por lo tanto, existe un aumento del rendimiento a olefinas ligeras, mientras que el rendimiento de gasolina lineal desciende ligeramente.

Con el fin de optimizar la unidad de desintegración catalítica de gasóleos se requiere un modelo de rendimiento a productos. Este modelo en el capítulo anterior capta los principales efectos e interacciones que tienen lugar en la unidad. El rendimiento óptimo de los productos deseados se puede lograr ajustando al controlador de la unidad. El rendimiento óptimo de cada producto depende de factores económicos, tales como demandas del producto y precios de venta, precio de compra de materia prima y el precio del aditivo. Por lo tanto, la optimización de la operación de la unidad puede dar lugar a beneficios económicos sustanciales debido al hecho de que este proceso implica gran rendimiento. El aumento de las ganancias va desde del 3 al 5%, valores predichos por una rutina de optimización lineal aplicada a una unidad FCC (Ellis Robert, 1998). La mayoría de los estudios previos de la optimización de la unidad FCC utilizan una función objetivo enfocado en la economía del proceso. Algunas variables de decisión comúnmente utilizados en estos estudios son la temperatura del regenerador, la temperatura del reactor, la velocidad de circulación de catalizador y la tasa de suministro de aire. En esta literatura utiliza una función objetivo única. En los últimos años, los estudios de optimización más detallados utilizan múltiples funciones objetivo y restricciones utilizando una variedad de algoritmos matemáticos (Bhaskar, 2000).

8.1. Propuesta de la función objetivo

Las suposiciones clave en este estudio son los principales productos de valor agregado como son la gasolina y las olefinas, así como una parte que contempla el control de las emisiones de CO₂ que se generan. El principal objetivo de la optimización es minimizar el costo total de la operación de la unidad FCC, desarrollado como un problema mixto entero no lineal (MINLP).

$$\text{Minimizar } C = \sum_i^N (C_{VGO(i)} - W_{Gasolina(i)} * S_{Gasolina(i)} - W_{Olefinas(i)} * S_{Olefinas(i)}) \quad (8.1)$$
$$* F_{VGO} + \beta * F * \gamma + C_H * X_H$$

Sujeto a:

$$50 \frac{Kg}{s} \leq x_1 \leq 70 \frac{Kg}{s} \quad (8.2)$$

$$205^\circ C \leq x_2 \leq 400^\circ C \text{ } \mathbf{GV} \quad 205^\circ C \leq x_2 \leq 360^\circ C \text{ } \mathbf{GH} \quad (8.3)$$

$$537^\circ C \leq x_3 \leq 787^\circ C \quad (8.4)$$

$$Wt_{Gasolina} = f(x_1, x_2, x_3) \quad (8.4)$$

$$Wt_{Olefinas} = f(x_1, x_2, x_3) \quad (8.5)$$

$$F = f(x_1, x_2, x_3) \quad (8.6)$$

Aquí:

C_{VGO} = Costo del gasóleo (\$/s).

$Wt_{Gasolina}$ = Fracción peso convertida en gasolina.

$Wt_{Olefinas}$ = Fracción peso convertida en olefinas.

$\underline{x_1}$ = Flujo másico del gasóleo de vacío (kg/s).

x_2 = Temperatura de precalentamiento de la carga (° C).

x_3 = Temperatura del regenerador (° C).

F = Gases de combustión (kg/s).

β = Precio por la captura de emisiones de CO₂ (\$/kg).

γ = Máxima fracción de CO₂ que puede ser capturada (\$/s).

Y_H = Variable binaria utilizada en caso que toma el valor de 1 cuando se está manejando gasóleo hidrotratado.

8.2. Regiones de operación factibles

La reproducción del modelo cinético permitió definir la región óptima de operación, en la cual estarán definidas las variables de proceso, incluidos los límites dados por las restricciones. Para alcanzar cierto rendimiento a gasolina, se puede operar en dos intervalos distintos. a) Se trabaja a bajas temperaturas de tal forma que se ahorre energía durante el precalentamiento de la carga; sin embargo es necesario aumentar la cantidad de catalizador al riser. b) Otra posible solución al aumento de rendimiento a gasolina es la disminución de la relación catalizador/aceite, introduciendo menor cantidad de catalizador al riser; pero sería necesario calentar más la carga.

Las principales variables de operación para una unidad de desintegración catalítica de gasóleos FCC son: relación de flujo de gasóleo virgen al riser VGO (BPD), relación catalizador/aceite, temperatura del riser T_{ris} , la temperatura de la cama del regenerador T_{reg} y X_H por N periodos. El modelo de optimización propuesto representa las limitaciones físicas que afectan al funcionamiento de la unidad.

A partir del modelo cinético obtenido en el capítulo anterior existe una relación entre el rendimiento a productos y la conversión del gasóleo. Usando los datos obtenidos en la simulación, se utilizaron técnicas de regresión para obtener las siguientes expresiones que posteriormente se utilizaran en los puntos de ajuste.

$$W_{Gasolina} = -2.7629X^4 + 4.206X^3 - 2.0798X^2 + 1.1041X + X_H * y_{Gasolina} \quad (8.7)$$

$$W_{Olefina} = -0.0084X^4 + 0.0029X^3 - 0.009X^2 + 0.1054X + X_H * y_{Olefina} \quad (8.8)$$

$$W_{Coque} = -0.9838X^4 + 1.5559X^3 - 0.7665X^2 + 0.0928X - X_H * y_{Coque} \quad (8.9)$$

Aquí, el término X_H es una variable entera, y se incluirá cuando se trate de una carga FCC con hidrotratamiento, y_i representa el porcentaje de cambio para los efectos del hidrotratamiento sobre la carga de alimentación. El principal objetivo es vincular las condiciones de operación de la unidad FCC con el rendimiento a productos, para encontrar los puntos de ajuste con los que se opera a diferentes condiciones. Por lo tanto, se estima que la tasa de conversión del gasóleo se puede obtener a partir de la expresión obtenida por Salazar-Sotelo et al. (2004):

$$X_{Gas} = 1 - \frac{k_{14}\tau_r}{(k_{14}\tau_r - (k_{13}\tau_r COR)e^{k_{14}\tau_r - 1})e^{\frac{-E_f}{T_{avg}}}} \quad (8.10)$$

Aquí k_{14} y k_{13} son los parámetros cinéticos de velocidad. E_f es la relación de la energía de activación de las reacciones de desintegración y la constante de los gases. COR es la relación de alimentación catalizador/aceite, que es calculada por la expresión:

$$COR = \frac{F_{RGC}}{F_{VGO}} \quad (8.11)$$

Aquí F_{RGC} es la relación de flujo de catalizador dentro del riser, mientras F_{VGO} es la relación de flujo de gasóleo en el riser. Por otra parte τ_r es el tiempo de residencia del catalizador en el riser, y este es obtenido del balance de masa del gasóleo (Sundaralingam, 2001).

$$\tau_r = \frac{h_{ris} A_{ris} \varepsilon \rho_v}{F_{VGO}} \quad (8.12)$$

Aquí h_{ris} es la altura del riser, A_{ris} es el área de la sección transversal del reactor, ρ_v es la densidad del vapor dentro del reactor. ε es la fracción de espacios vacíos en el riser que no está ocupado por el catalizador (Ellis RC, 1993; Khandelekar, 1993).

$$\varepsilon = \frac{(U_1 + U_{sg} + U_{sp}) - \sqrt{(U_1 + U_{sg} + U_{sp})^2 - 4U_{sg}U_1}}{2U_1} \quad (8.13)$$

Aquí, U_{sg} es la velocidad superficial de vapor en el riser, U_{sp} es la velocidad superficial del catalizador en el riser y U_1 es la velocidad final del catalizador en el riser.

$$U_{sg} = \frac{0.3048 F_{VGO}}{\rho_v A_{ris}} \quad (8.14)$$

$$U_{sp} = \frac{0.3048 F_{RGC}}{\rho_c A_{ris}} \quad (8.15)$$

$$U_1 = \sqrt{\frac{4d_p g (\rho_c - \rho_v)}{3\rho_v C_D}} \quad (8.16)$$

Aquí, C_D es el coeficiente de arrastre a velocidad terminal, ρ_c es la densidad de catalizador en el riser. g es la constante de aceleración de la gravedad, d_p es el diámetro del catalizador. T_{avg} es el promedio de la temperatura en el riser usada en la optimización.

$$T_{avg} = 0.31T_0 + 0.7T_{ris} \quad (8.17)$$

Aquí.

$$T_0 = \frac{F_{RGC} C_{pc} T_{reg} + F_{VGO} C_{pVGO} T_1}{F_{RGC} C_{pc} + F_{VGO} C_{pVGO}} \quad (8.19)$$

Aquí T_1 es la temperatura de la carga fresca que entra al riser. T_{ris} es la temperatura del riser. T_{reg} es la temperatura del regenerador, C_{pVGO} es la capacidad calorífica del gasóleo alimentado. C_{pc} es la capacidad calorífica del catalizador.

Para el caso de la parte ambiental dentro de la función objetivo, se propone que β es el costo operacional del CO₂, F es el flujo de gases de combustión generados por el coque generado en el proceso, y está dado por la relación.

$$F = 3.143 * W_{coque} * F_{VGO} * (0.15)^2 \quad (8.20)$$

En esta parte el modelo para los gases de combustión, hace la suposición de que el regenerador opera a combustión completa, solo para producir CO₂, con relación de rendimiento en coque de (1:3.14).

8.3. Algoritmo de optimización

El método de Programación Cuadrática Secuencial (SQP) es un método de búsqueda del mínimo de una función n -dimensional no lineal, donde las n variables de las que depende la función están sujetas a restricciones que pueden ser lineales o no lineales. Este método es un método iterativo que a cada paso aproxima localmente la función f no lineal por una función q cuadrática, y las restricciones no lineales las aproxima por restricciones lineales. Para encontrar el mínimo de una función cuadrática con restricciones lineales se utiliza el método del conjunto activo, el cual resuelve sub-problemas cuadráticos con restricciones de igualdad, los cuales tienen solución analítica. Una vez encontrado el mínimo de esta función cuadrática aproximada con restricciones lineales, se aproximan de nuevo la función y las restricciones en torno al nuevo punto y se da un nuevo paso. Así se continua hasta que se cumple algún criterio de paro (valor de la función muy pequeño, se excede un número máximo de evaluaciones de la función, etc.).

Para realizar este paso, se ha utilizado en la función *fmincon* de Matlab que optimiza una función que depende de varias variables con valores de las mismas acotados, sujetas a una serie de restricciones externas. Esta función utiliza una implementación del método SQP con una búsqueda lineal en la que se busca un descenso suficiente en una función de mérito similar a las de Han y Powell. También se utiliza la fórmula de BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shannon) para la actualización de la Hessiana del Lagrangiano.

8.4. Resultados de la optimización

Tabla 8.1. Comparación de condiciones de operación para carga de gasóleo de vacío e hidrotratado.

Caso	Tipo de carga	° API	Valor de la función objetivo	FVGO. x (1) kg/s	Temperatura de precalentamiento x(2) / ° C	Temperatura del regenerador x(3) / ° C
1	Gasóleo de vacío	22.45	-19.79	65	338	657
2	Gasóleo Hidrotratado	30.53	-28.78	65	345	670
Algoritmo de optimización						
3	Gasóleo de vacío	22.45	-23.73	70	395	735
4	Gasóleo Hidrotratado	30.53	-32.8	70	358	748

La composición de la carga en las unidades FCC es uno de los principales factores que determinan la calidad en el rendimiento de los productos. El Hidrotratamiento de las cargas de alimentación de las unidades FCC remueve azufre, nitrógeno, carbón Conradson, níquel y vanadio, y compuestos aromáticos, incrementando una facilidad de desintegración a la carga aumentando los rendimientos de la gasolina y las olefinas, y por otra parte disminuye el rendimiento de fondos y el ACL, así como el coque (Stratiev, 2012).

Tabla 8.2. Comparación en rendimiento a productos para cargas de gasóleo de vacío e hidrotratada.

Caso	Tipo de carga	° API	Conversión	Gasolina kg/s	Olefinas kg/s	Coque kg/s	CO ₂ kg/h	Emisiones de CO ₂ capturadas kg/h
1	Gasóleo de vacío	22.45	0.78	36.11	4.89	1.12	288	86.4
2	Gasóleo Hidrotratado	30.53	0.80	43.17	6	0.98	252	75.6
Algoritmo de optimización								
3	Gasóleo de vacío	22.45	0.81	40.13	5.75	1.86	468	140.4
4	Gasóleo Hidrotratado	30.53	0.83	48.16	6.87	1.44	360	108

Al procesar una carga de gasóleo hidrotratado el regenerador está demandando más energía, debido a la menor cantidad de coque en el catalizador gastado. Por lo que es necesario un ajuste a la composición del gas de combustión hacia una combustión mayor con un incremento en la cantidad de O₂ y CO₂, obteniendo por ende una menor cantidad de CO. Una combustión completa libera más calor que una parcial. Más aun, estos efectos demandan un incremento en la relación catalizador/aceite, todo esto se desencadena debido al menor cantidad de coque que genera la carga hidrotratada, es muy importante hacer notar que las unidades de desintegración catalítica trabajan a coque constante y por eso ocurre la descompensación de las variables al procesar este tipo de cargas.

La comparación de los rendimientos entre una carga convencional y una hidrotratada muestran un aumento en la conversión del gasóleo, 7% peso en el incremento de gasolina, 1% en olefinas y una disminución de 1.11% peso en generación de coque, lo cual lleva a una mejora en la rentabilidad de la planta; simultáneamente pude notarse disminución de las emisiones de CO₂, que son generadas por el convertidor (Figuras 8.1, 8.4).

El algoritmo de optimización tanto en la carga convencional como en la hidrotratada encuentra un incremento en el valor de los productos con mayor valor agregado. Sin embargo las variables de proceso como son, la capacidad de la planta, temperatura de precalentamiento y la temperatura de regeneración requieren incrementarse hasta los límites máximos de operación de la planta, al buscar el mínimo de la función objetivo el algoritmo, buscara la mayor producción de gasolina y olefinas. Al utilizar condiciones cercanas al límite de operación de la planta, se obtienen mayores cantidades de CO₂, debido al mayor flujo de carga de alimentación y al aumento de la temperatura en el regenerador (Figura 8.2).

Al usar la máxima capacidad del convertidor de desintegración catalítica utilizando un gasóleo de vacío genera una mayor producción de emisiones de CO₂. Las emisiones de CO₂ se reducen a medida que la temperatura del riser disminuye, pero de la misma manera la producción de gasolina se reduce. Sin embargo, se notó que a temperaturas mayores a 530° C la producción de gasolina se detiene y las emisiones continúan creciendo linealmente, de acuerdo a lo propuesto por Mohmmad (2012).

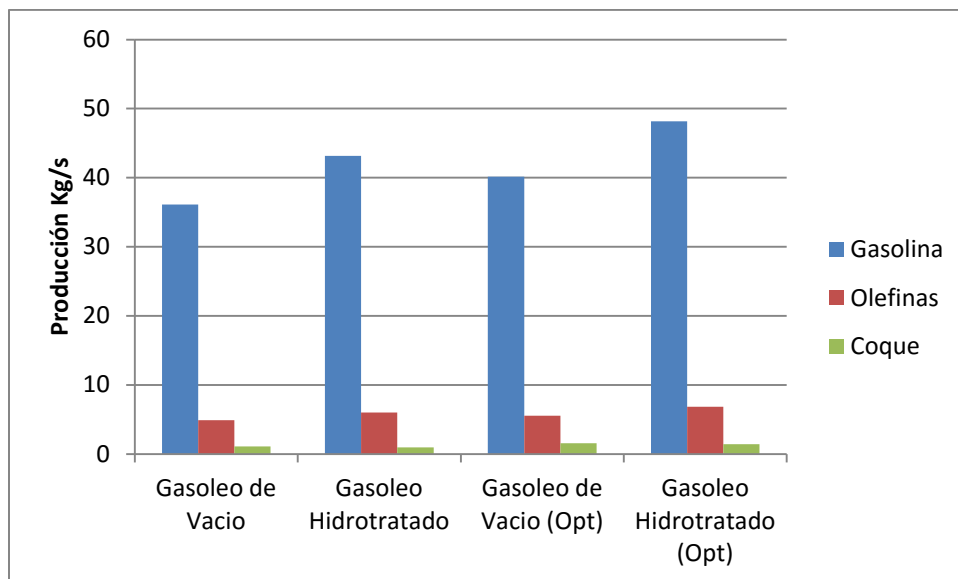


Figura 8.1. Rendimiento de los productos de valor agregado en la planta de desintegración catalítica de gasóleos usando una carga convencional e hidrotratada.

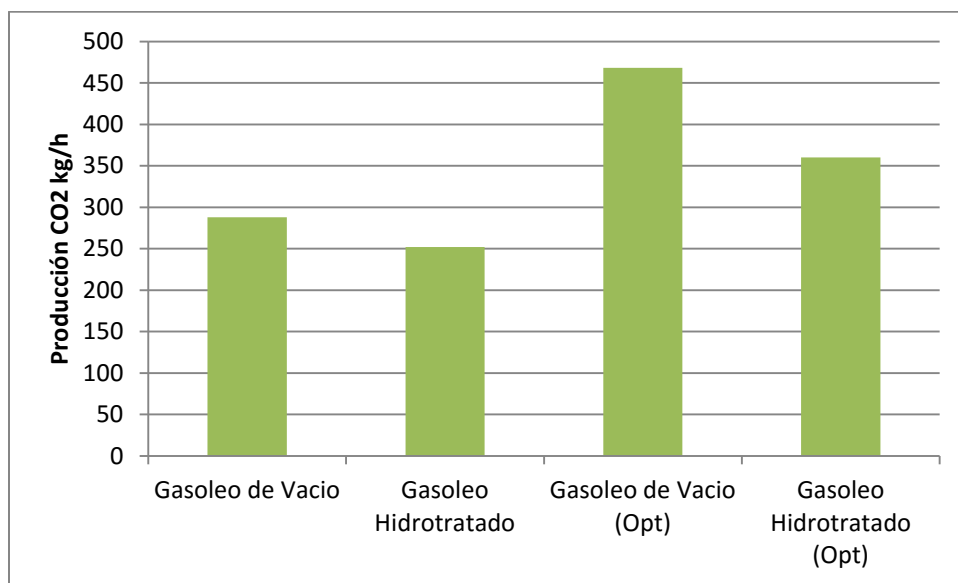


Figura 8.2. Producción de CO₂ de la planta de desintegración catalítica de gasóleos usando una carga convencional e hidrotratada.

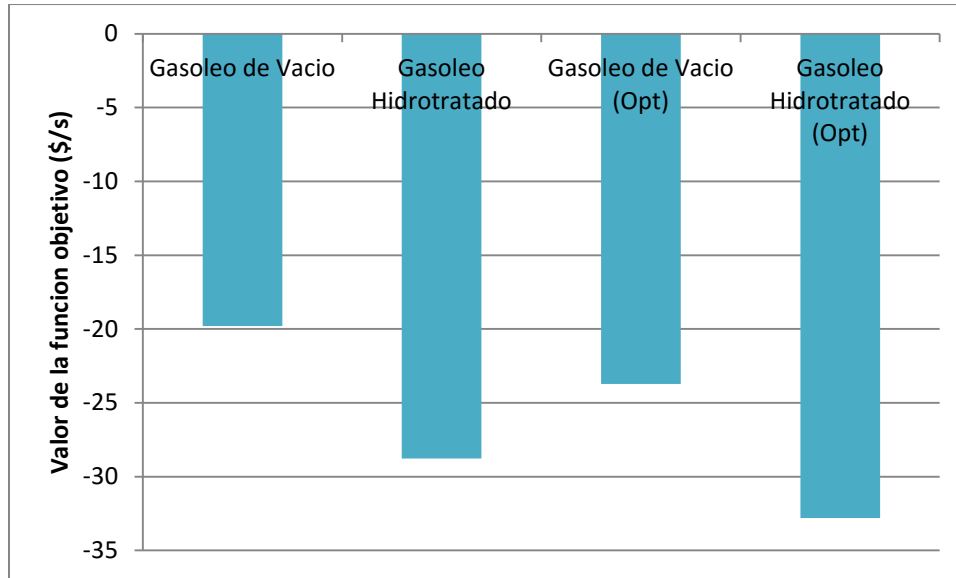


Figura 8.3. Valor de la función objetivo en la optimización de un convertidor de desintegración catalítica de gasóleos para una carga convencional e hidrotratada.

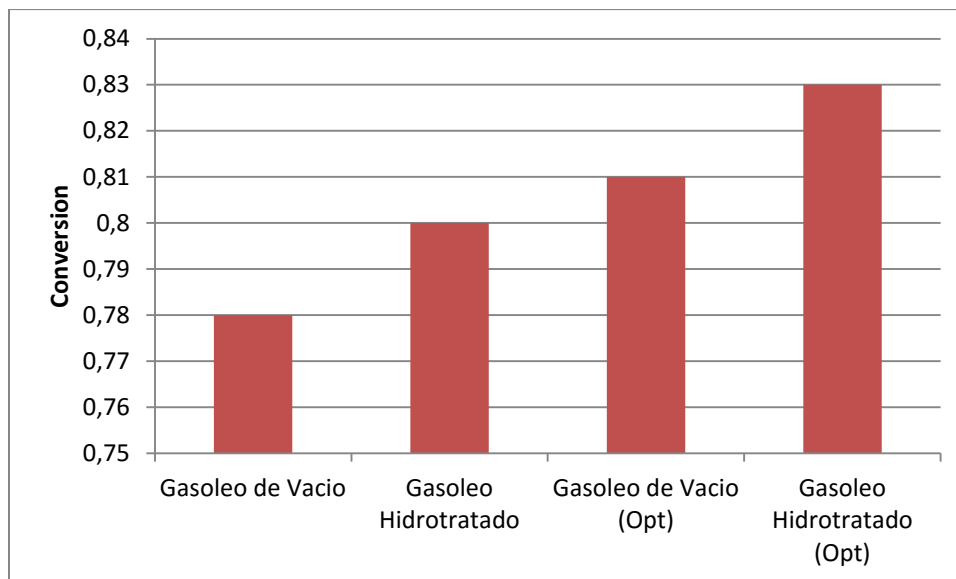


Figura 8.4. Conversión de la planta de desintegración catalítica usando gasóleo convencional e hidrotratado.

A pesar de la inversión alta que conlleva el uso de hidrotratamiento a las cargas de gasóleo de vacío. Además de los costos de la tecnología para la captura de CO_2 , el uso de cargas hidrotratadas brinda un beneficio económico y rentable a la unidad de desintegración catalítica de gasóleos (Salazar-Sotelo et al., 2004).

Comparando los cuatro escenarios de la Figura 8.3, existe una diferencia considerable entre las cargas hidrotratadas y las de vacío:

- La unidad de desintegración catalítica FCC puede operar de manera estable dentro de los límites operativos de la planta procesando gasóleos hidrotratados.
- Se podrá cumplir con los objetivos de producción de la refinería sin modificar la formulación del catalizador, evitando altos costos por una reformulación y problemas en la logística de sustitución del inventario de catalizador; en contraste a lo propuesto por Mariaca-Domínguez (2003).
- El beneficio ambiental relativo a la disminución de emisiones de CO₂, pudiendo obtener mayores ganancias, provoca que la operación con cargas hidrotratadas se prefiera ampliamente.

9. Conclusiones

El Hidrotratamiento a las cargas de las unidades FCC antes de ser procesadas es considerado como una alternativa para mejorar el rendimiento en los productos de valor agregado, así como disminuir las emisiones generadas por los contaminantes en la operación de la unidad al utilizar gasóleos de vacío. El análisis propuesto demostró que el uso de cargas hidrotratadas permiten obtener beneficios económicos y operativos a la unidad, el rendimiento en los productos mejora por el contenido de hidrogeno en la carga de alimentación, además de la disminución de azufre, nitrógeno y, metales como níquel y vanadio.

La simulación del proceso FCC para una carga de gasóleo típico e hidrotratada mostro lo siguiente:

- El gasóleo virgen exhibe una conversión de 0.78, produciendo hasta un 56% peso en gasolina, 9% peso en olefinas y 5% peso en contenido de azufre.
- El gasóleo hidrotratado mejora la conversión a 0.80, presentando rendimientos de 68% peso de gasolina, 10% peso en contenido de olefinas, además de reducir el contenido de azufre hasta 3% peso.
- Una carga hidrotratada muestra mejores rendimientos en los productos con mayor valor agregado. Con una integración de este tipo al sistema hidrotratamiento-FCC, generaría mayor rentabilidad económica.
- A bajas temperaturas de alimentación al riser, se requiere el aumento de la relación catalizador aceite para lograr la temperatura especificada de salida del riser, provocando un incremento en la relación catalizador/aceite, aumentando de esta manera la conversión.
- La producción de gasolina aumenta considerablemente en ambas cargas a medida que la temperatura de alimentación crece, teniendo una mayor producción en el intervalo de 350° C a 400° C, mientras el coque presenta su mayor producción en el intervalo de 300° C a 350° C.
- La disminución en la relación catalizador/aceite tiene efecto directo en la producción de coque, debido a que al reducir el calor al riser, requiere de un aumento de calor en el catalizador; este aumento en la cantidad de coque provoca un aumento en la temperatura de los lechos del regenerador.
- El incrementar la relación catalizador/aceite al mantener la conversión y la actividad de catalizador constante en una carga típica, trae un aumento en el rendimiento de coque, disminución del rendimiento de hidrogeno, gas seco, olefinas ligeras y un ligero cambio en el rendimiento de gasolina. Sin embargo, al utilizar una carga hidrotratada el mayor contacto entre el catalizador y la carga trae mayores rendimientos en la gasolina.
- Al procesar una carga hidrotratada, en el regenerador se demanda más energía debido a la menor cantidad de coque en el catalizador, para ello se recomienda un incremento en la relación catalizador/aceite para mantener el Δ Coque constante y evitar el enfriamiento de los lechos del regenerador.

- El uso de una carga hidrotratada no permite temperaturas superiores a los 360° C debido a que a esta temperatura, la carga comenzaría a desintegrarse. El incrementar la relación catalizador/aceite al mantener la conversión y la actividad de catalizador constante, trae un aumento en el rendimiento de coque, disminución del rendimiento de hidrogeno, gas seco, olefinas ligeras y un ligero cambio en el rendimiento de gasolina.

Por otro lado la solución a la propuesta de optimización estableció lo siguiente:

- Los rendimientos entre una carga convencional y una hidrotratada muestran un aumento en la conversión de gasóleo en 2%, 7% peso en el incremento de gasolina, 1% en olefinas y una disminución de 1.11% peso en generación de coque. Así como una disminución de las emisiones de CO₂. Mostrando mejores rendimientos para una carga hidrotratada dentro de los límites de operación de una unidad FCC.
- Para obtener los mejores rendimientos en ambas cargas, las variables del análisis de sensibilidad requieren incrementarse hasta los valores máximos de operación de la planta.

Por lo tanto la unidad de desintegración catalítica FCC puede operar de manera estable dentro de los límites operativos de la planta procesando gasóleos hidrotratados y con ello cumplir con los objetivos de producción de la refinería sin modificar la formulación del catalizador, evitando altos costos por una reformulación y problemas en la logística de sustitución del inventario de catalizador. El beneficio ambiental relativo a la disminución de emisiones de CO₂ pudiendo obtener mayores ganancias, provoca que la operación con cargas hidrotratadas se prefiera altamente.

Para trabajos futuros es recomendable el estudio del impacto operativo que tendría la unidad FCC al incrementar la severidad del hidrotratamiento, con ello se determinarán tanto hasta qué punto el procesar cargas hidrotratadas mejora rendimientos, como cuál es la máxima severidad recomendada en el hidrotratamiento para lograr competitividad económica en el sistema binario HDS-FCC. Cabe notar que es necesario realizar un análisis de la fraccionadora principal, pues el incremento en el volumen de productos ligeros demandará aumento de capacidad en los platos, y en el sistema de compresión de vapores.

Referencias

- Ali.H, Rohanni & Corriou. Modelling and control of a riser type fluid catalytic cracking (FCC) unit. Institution of Chemical Engineers, 1997.
- Alonso Romero Sergio. Simulación y control del comportamiento dinamico de una unidad de desintegracion catalítica de gasóleos. UAM-I, 1994.
- Ancheyta Juárez, J. Estudio cinético de las reacciones de desintegración catalítica de gasóleos. UAM-I, 1998.
- Araujo-Monroy, C. Modelamiento y simulación del estado estacionario de un reactor de desintegración catalítica, UAM-I, 2000.
- Araujo - Monroy , C. , López - Isunza , F. Modeling and simulation of an industrial fluid catalytic cracking riser reactor using a lump - kinetic model for a distinct feedstock. Ind. Eng. Chem. Res. 45 : 120 – 128,2006.
- Blanding, F.H. Reaction rates in Catalytic Cracking of Petroleum. Ind Eng. Chem.45, 1186-1197,1993.
- Bhaskar, V., Gupta, S.K. and Ray, A.K., “Applications of multi-objective optimization in chemical engineering”, Reviews in Chemical Engineering, Vol. 16, p1-54, 2000b.
- Chitnis UK, Corripio AB. On-line optimization of a model IV fluid catalytic cracking unit. ISA Transactions.37 (3): 215-26, 1998.
- Corella, J.; Frances, E. Analysis of the riser reactor of a fluid cracking unit. Fluid Catalytic Cracking 11, ACS Symposium Series, 452, 165-182, 1991a.
- Corella, J.; Frances, E. On the kinetic equation of deactivation of commercial cracking (FCC) catalysts with commercial feedstocks. Catalyst Deactivatio, 375-38, 1991b.
- Cuadros Jose F, Delba C. Mel, Maciel Filho Rubens, R. Wolf Maria. Fluid Catalytic Cracking Enviromental impact:Factorial Desing Coupled with Genetic Algorithms to Minimize Carbon Monoxide Pollution. Chemical Engineering Transaction, 2012.
- Dahl, Tangstad, Mostad. Effect of Hydrotreating on Catalytic Cracking of a VGO. Energy & Fuels, 10, 85-90, 1996.

- Ellis. R. C., X. Li and B. Riggs. "Modeling and Optimization of a Model LV Fluidized Catalytic Cracking Unit". AIChE J, 44:2068-2079, 1998.
- Ellis R.C., " Supervisory optimization of a fluidized catalytic cracking unit," Diss, Texas Tech University, 1996.
- Jacob, S.M.; Gross, B.; Voltz, S.E.; Weekman, V.W. A Lumping and Reaction Scheme for Catalytic Cracking. AIChE J, 22(4), 701-713, 1976.
- Jiménez-García G, Aguilar-López R, Maya-Yescas R. The fluidized-bed catalytic cracking unit building its future environment. Fuel, 90 (12): 3531-41, 2011.
- John, T.M.; Wojciechowsky, B.W. On Identifying the Primary and Secondary Products of the Catalytic Cracking of Neutral Distillates. J. Catal, 37, 240-250, 1975.
- Khandalekar, Prasad D. "Control and optimization of fluidized catalytic cracking process." PhD diss., Texas Tech University, 1993.
- Krishna, A. S., Parkin, E. S. Modeling the regenerator in commercial FCC units. Chem. Eng. Prog, 81 : 57 – 62, 1985.
- Larocca, M.; Ng, S.; de Lasa, H. Fast Catalytic Cracking of Heavy Gas Oils: Modelling Coke Deactivation. Ind. Eng. Chem. Res, 29, 171-180, 1990a.
- Lavanya M., Sriram V., Sairam B., Bhaskar M. & Meenakshisundaram A. Studies on Fluid Catalytic Cracking of Hydroprocessed Feedstocks. Petroleum Science and Technology, 20:7-8, 713-724, 2002.
- Larocca, M.; Farag, H.; Ng, S.; de Lasa, H. Cracking Catalyst Deactivation by Nickel and Vanadium Contaminants. Ind. Eng. Chem. Res, 29, 181-191, 1990b.
- Lee, W. y Kulegman, A.M., "Number of Steady-State Operating Points and Local Stability of Open-loop Fluid Catalytic Cracker". Ind. Eng. Chem. Des. Dev. 12, 197, 1973.
- Lee, L.S.; Chen, Y.W.; Huang, T.N.; Pan, W.Y. Four Lump Kinetic Model for FCC Process. Can. J. Chem. Eng, 67, 615-619, 1989.
- Lopez Insunza. Dynamic modelling of an industrial fluid catalytic cracking unit, 1992.
- Manual de operacion "Planta catalitica". Refineria de Tula, Hidalgo, 2009.
- Mariaca-Domínguez, Maya-Yescas, Rodríguez-Salomon, Gonzales-Ortiz, Martínez Tapia, Álvarez-Ramírez & López Franco. Reactivity of Fluid Catalytic Cracking Feedstocks as a Function of Reactive Hydrogen content. Petroleum Science and Technology, 22:1-2, 13-29, 2004.

- Mariaca - Domínguez , M. E. , Rodríguez - Salomón , S. , Maya – Yescas. Reactive Hydrogen Content: A tool to predict FCC Yields. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 1, A46, 2003.
- Mariaca - Domínguez , M. E. , Rodríguez - Salomón , S. , Maya - Yescas , R. , González - Ortiz , A. Effect of FCC feedstock quality on product distribution . In: Proceedings of the 15th International Congress of Chemical Process Engineering , Prague , Czech Republic, 25 – 29, 2002.
- Maya, Y.R.; López, I.F. Un esquema cinético para el craqueo catalítico de gasóleos en un reactor de lecho transportado. Avances en Ing. Quim, 14,39-43, 1993.
- Maya-Yescas, Bogle, López - Isunza. Approach to the analysis of the dynamics of industrial FCC units . J. Process Control, 8 : 89 – 100, 1998.
- Mehran Heydari, Habib AleEbrahim and Bahram Dabir. Modeling of an Industrial Riser in the fluid Catalytic Cracking Unit. American Journal of Applied Sciences, 7, 2, 221-226, 2010.
- Mehran Heydari, Habib AleEbrahim and Bahram Dabir. Study of seven-lump Kinetic Model in the Fluid Catalytic Cracking unit. American Journal of Applied Sciences, 7(1): 71-76, 2010.
- Mohmmad A. Al-Mayyahi, Andrew F.A.Hoadley, Nicholas E. Smith. Multi-Objective optimization a fluidized bed catalytic cracker unit to minimize CO₂ emissions. National University of Singapore, 2011.
- Prabha k. Dasila, Indranil Choudhry, Deoki Saraf, Sawarab Chopra, Ajay Dalai. Parametric Sensivity Studies in a Commercial FCC unit. Advances in Chemical Engineering and Sciences, 2,136-149, 2012.
- Rahul B, Kasat, Santosh K. Gupta. Muli-objective optimization for an industrial fluidized-bed catalytic cracking unit (FCCU) using genetic algorithm (GA) with the jumping genes operator. Computers and Chemical Engineering, 27, 1785-1800, 2003.
- Ramirez Edgar. Simulacion del Riser de FCC considerando el proceso de vaporizacion de la carga de alimentacion, UAM-I, 2002.
- Sadeghzadeh Jafar Ahari, Farshi Amir, Forsat Khaled. A mathematical modeling of the riser reactor in industrial FCC unit. Petroleum & Coal, 50(2), 15-24, 2008.

Salazar-Sotelo D, Maya-Yescas R, Mariaca-Domínguez E, Rodríguez-Salomón S, Aguilera-López M. Effect of hydrotreating FCC feedstock on product distribution. *Catalysis Today*, 98(1–2):273-80, 2004.

Salazar Sotelo Daniel, Vazquez Roman Richard. Optimizacion del hidrotratamiento para la carga a desintegración catalitica fluidizada mediante simulacion. *Revista del centro de investigacion. Universidad la salle*, Vol 6, num. 23, pp5-10, 2005.

Sadeghbeigi R, editor. *Fluid Catalytic Cracking Handbook (3rd Edition)*. Oxford: Butterworth-Heinemann, p. 1-42, 2012.

Sankararao B, Santosh K. Gupta. Multi-objective optimization of an industrial fluidized-bed catalytic craking unit(FCCU) using two jumping gene adaptions of simulated annealing. *Computers and Chemical Engineering*, 31, 1496-1515, 2007.

Shishir Sinha, Praveen Ch. Optimization of industrial fluid Catalytic Cracking Unit having Five lump Kinetic Scheme Using Genetic Algorithm. *Tech Science Press*, 32 (2) 85-101, 2008.

Stratiev D, Dinko R. Evaluation of FCC unit process variables impact on yield distribution and product quality. Part I. Evaluation of FCC unit variables impact on yield distribution. *Petroleum & Coal*, 49(3), 71-77, 2007.

Stratiev D, Dinko R. Evaluation of FCC unit process variables impact on yield distribution and product quality. Part II. Evaluation of the impact of FCC unit operating conditions on gasoline hydrocarbon composition and octane number. *Petroleum & Coal*, 50(1), 39-43, 2008.

Stratiev Dicho S, Shishkov Ivelina K, Dobrev Dimitar S. Fluid catalytic cracking feed hydrotreatment and its severity impact on product yields and quality. *Fuel Processing Technology*, 94 ,16-25, 2012.

Sundaralingam R. Optimization of a model IV fluidized catalytic cracking unit. *National Library of Canada*, 0-612-58750-9, 2001.

Takatsuka, T.; Sato, S.; Morimoto, Y.; Hashimoto, H. A reaction model for fluidizedbed catalytic cracking of residual oil. *Int. Chem. Eng.*, 27(1), 107-116, 1987.

Toolbox, Matlab optimization . “The MathWorks Inc.” Natick, MA, 2016.

Weekman, V.M. A Model of Catalytic Cracking Conversion in Fixed, Moving and Fluid-Bed Reactors. *Id. Eng. Chem. Prod Res. Dev.*, 7,90-95, 1968.

Weekman, V.W.; Nace, D.M. Kinetics of Catalytic Cracking Selectivity in Fixed, Moving, and Fluid Bed Reactors. AIChE J, 16(3), 397-404, 1970.

Wollanston, E.G. *et al.*, "What Influences Cat Cracking". Hydrocarbon Processing. Sept 1, 93, 1975.

Yen, L.C.; Wrench, R.E.; Ong, A.S. Reaction kinetic correlations for prediction coke yield in Fluid Catalytic Cracking. Katalistics' 8th Annual Fluid Cat Cracking Symp. Budapest, Hungría, 7: 1-7:7, 1987.

Yen, L.C. Kinetic modelling of Fluid Catalytic Cracking. Presented at the AIChE Spring Nat. Meeting. April 2-6, Houston, Texas, 1989.